

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS



TESIS DOCTORAL

Desarrollo de macroligandos con mayor capacidad de encapsulamiento de metales: Posible vía para la extracción de metales contaminantes presentes en el medio ambiente

PERLA ELIZONDO MARTÍNEZ

Química Industrial

MADRID 2007

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS ANALÍTICAS



TESIS DOCTORAL

Desarrollo de macroligandos con mayor capacidad de encapsulamiento de metales: Posible vía para la extracción de metales contaminantes presentes en el medio ambiente

PERLA ELIZONDO MARTÍNEZ

Química Industrial

Directora: Dra. Blanca Nájera Martínez. Escuela de Graduados en Ciencias. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Codirectora: Dra. M^a Isabel Gómez del Río. Departamento de Ciencias Analíticas. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Educación a Distancia

MADRID 2007

Esta tesis está dedicada a mi familia con todo mi amor:

A mi esposo Arturo

A mis hijos, Arturo, Raúl, Perla y Diana

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios que no me abandona.

A mis padres que aunque no están físicamente conmigo se que comparten todos los momentos conmigo y porque me inculcaron entre otras cosas no dejar inconcluso lo que se inicia.

A mi esposo, Arturo, gracias por tu amor, apoyo y sobre todo paciencia y solidaridad en los momentos más cruciales, haciendo tuyos mis proyectos.

A mis hijos, Arturo, Raúl, Perla y Diana por el tiempo que me proporcionaron para la realización de este reto tan importante para mi.

A Blanca, no acabaría de enumerar mi eterno agradecimiento a tu dirección, paciencia, enseñanzas, confianza pero sobre todo por tu amistad y solidaridad hacia mí. Sin tu apoyo incondicional no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Muchas gracias Blanca.

A Isabel Gómez por tu apoyo incondicional en todo momento para la realización de esta tesis, por tu paciencia para la revisión de la misma y por tu amistad.

A mis hermanos Adriana, Marilú, Horacio, Alberto por sus consejos, por alegrarse y preocuparse por mi y a Maricela y Pedro donde quiera que estén, se que comparten conmigo todo esto.

Perlita, Paty, Cristy y Juan Fco por su apoyo, paciencia y por las horas que compartimos juntos para el logro de este proyecto y ustedes saben a que me refiero.

A Isabel, Cruz, Nancy, Rosy y Tere por su amistad, porque siempre han estado conmigo, por confiar en mí y ser mi paño de lágrimas, no tengo palabras para mostrarles mi agradecimiento y amistad.

Gracias Gloria por tu amistad, por apoyarme en todo momento y tener las palabras precisas para animarme a seguir adelante.

Enrique, gracias por tu apoyo incondicional y tu paciencia para que yo pudiera llegar a esta meta.

A todos aquellos que se alegran de que haya llegado a esta meta y espero sinceramente no olvidarme de nadie.

Por último, a la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por el apoyo financiero para la realización de esta tesis.

INDICE GENERAL

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS, OBJETO DE ESTUDIO Y OBJETIVOS GENERALES	7
2.1. Hipótesis	8
2.2. Objeto de estudio	8
2.3. Objetivos generales	8
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	9
4. PARTE TEÓRICA	20
4.1. Macroligandos de base de Schiff	21
4.1.1. Métodos de síntesis de macroligandos de bases de Schiff	23
4.2. Importancia de los metales elegidos para el estudio	26
5. METODOLOGÍA	29
6. PARTE EXPERIMENTAL	33
6.1. Disolventes y reactivos	34
6.1.1. Disolventes	34
6.1.2. Reactivos	35
6.1.3. Sales metálicas	36
6.2. Técnicas experimentales y equipos	37
6.2.1. Determinación de puntos de fusión	37
6.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	37
6.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)	37
6.2.4. Espectrometría de masas (EM)	37
6.2.5. Análisis químico elemental	37
6.2.6. Análisis térmico diferencial	38
6.2.7. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	38
6.2.8. Medidas de conductividad	38
6.2.9. Métodos potenciométricos	38
6.2.10. Métodos voltamperométricos	38
6.2.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
6.2.12. Difracción de rayos-X	39
6.2.13. Espectroscopía de absorción atómica	39
6.2.14. Baño de temperatura controlada	40

	Página
6.3.	Síntesis de los ligandos precursores 40
6.3.1.	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobenciliden)-1,2-etanodiamina (L1) 40
6.3.2.	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobenciliden)-1,2-propanodiamina (L2) 41
6.3.3.	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobenciliden)-1,3-diamino-2-pro- panol (L3) 41
6.3.4.	Tris-[2-(<i>N</i> -2-nitrobenciliden)aminoetil]amina (L4) 42
6.4.	Síntesis de los macroligandos 43
6.4.1.	<i>N,N'</i> -Bis(2-aminobencil)-1,2-etanodiamina (L5) 43
6.4.2.	2-(2-(2 <i>H</i> -indazol-2-il)etil)-2 <i>H</i> -indazol (L6) 45
6.4.3.	3,6,9,12-Tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)- piridinaciotridecafano (L7) 46
6.4.4.	<i>N,N'</i> -Bis(2-aminobencil)-1,3-propanodiamina (L8) 49
6.4.5.	3,6,10,13-Tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo- 1(1,3)-piridinaciotetradecafano (L9) 51
6.4.6.	<i>N,N'</i> -Bis(2-aminobencil)-1,3-diamino-2-propa- nol (L10) 52
6.4.7.	8-Hidroxi-3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-di- benzo-1(1,3)-piridinaciotetradecafano (L11) 54
6.4.8.	Tris-[2-(2-aminobencil)aminoetil]amina (L12) 56
6.5.	Reacciones de formación de complejos 59
6.5.1.	Reacciones de formación de complejos del li- gando precursor L1 60
6.5.2.	Reacciones de formación de complejos de los macroligandos L5 , L6 y L7 61
6.5.3.	Reacciones de formación de complejos de los macroligandos L8 y L9 65
6.5.4.	Reacciones de formación de complejos de los macroligandos L10 y L11 66
6.5.5.	Reacciones de formación de complejos del ma- croligando L12 68
6.6.	Estudio de selectividad 69
6.7.	Determinación de la relación M-L y de las constantes de equilibrio de los complejos obtenidos 71
6.7.1.	Determinación de la relación M-L mediante téc- nicas conductimétricas 71
6.7.2.	Determinación de la relación metal-ligando por ¹ H RMN 72
6.7.3.	Determinación de las constantes de equilibrio 72

	Página
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	76
7.1. Macroligandos precursores	77
7.1.1. Caracterización de los ligandos precursores	78
7.1.1.1. Identificación de grupos funcionales	79
7.1.1.2. Análisis elemental	80
7.1.1.3. Análisis por espectrometría de infrarrojo	80
7.1.1.4. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	82
7.1.1.5. Estudio por difracción de rayos X de monocristal	85
7.2. MACROLIGANDOS L5, L6 y L7	87
7.2.1. Macroligandos L5 y L6	87
7.2.1.1. Caracterización de I₁	88
7.2.2. Caracterización de L5 y L6	90
7.2.2.1. Análisis elemental	91
7.2.2.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo	92
7.2.2.3. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	94
7.2.2.4. Análisis por espectrometría de masas	96
7.2.2.5. Estudio por difracción de rayos X de monocristal	97
7.2.3. Macroligando L7	99
7.2.3.1. Caracterización de la DFP	100
7.2.3.2. Caracterización del complejo intermedio Mn-I₂	100
7.2.3.3. Caracterización del macrociclo L7	104
7.2.3.3.1. Análisis elemental	104
7.2.3.3.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo	104
7.2.3.3.3. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	106
7.2.3.3.4. Análisis por espectrometría de masas	108
7.3. Macroligandos L8 y L9	109
7.3.1. Macroligando L8	109
7.3.1.1. Caracterización de I₃	109
7.3.1.2. Caracterización de L8	112
7.3.1.2.1. Identificación de grupos funcionales	112
7.3.1.2.2. Análisis elemental	112
7.3.1.2.3. Análisis por espectrometría de infrarrojo	112

	Página	
7.3.1.2.4.	Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	113
7.3.2.	Macroligando L9	114
7.3.2.1.	Caracterización de Mn-I₄	114
7.3.2.2.	Caracterización del macroligando L9	115
7.3.2.2.1.	Análisis elemental	115
7.3.2.2.2.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	116
7.3.2.2.3.	Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	117
7.3.2.2.4.	Análisis por espectrometría de masas	117
7.4.	Macroligandos L10 y L11	118
7.4.1.	Macroligando L10	119
7.4.1.1.	Caracterización de I₅	119
7.4.1.2.	Caracterización de L10	120
7.4.1.2.1.	Identificación de grupos funcionales	120
7.4.1.2.2.	Análisis elemental	121
7.4.1.2.3.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	121
7.4.2.	Macroligando L11	123
7.4.2.1.	Caracterización de Mn-I₆	123
7.4.2.2.	Caracterización de L11	124
7.4.2.2.1.	Análisis elemental	124
7.4.2.2.2.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	124
7.4.2.2.3.	Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	126
7.5.	MACROLIGANDO L12	126
7.5.1.	Caracterización de I₇	127
7.5.2.	Caracterización de L12	127
7.5.2.1.	Identificación de grupos funcionales	128
7.5.2.2.	Análisis elemental	128
7.5.2.3.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	128
7.5.2.4.	Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	129
7.6.	Reacciones de formación de complejos	130
7.6.1.	Reacciones de formación de complejos del ligando L1	130

	Página	
7.6.2.	Reacciones de formación de complejos de los ligandos L5, L6 y L7	134
7.6.2.1.	Caracterización de los complejos	134
7.6.2.1.1.	Análisis elemental	135
7.6.2.1.2.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	136
7.6.2.1.3.	Análisis por espectrometría de masas	142
7.6.2.1.4.	Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear	146
7.6.2.1.5.	Estudio por difracción de rayos X de monocristal	151
7.6.3.	Reacciones de formación de complejos de los ligandos L8 y L9	155
7.6.3.1.	Caracterización de los complejos	155
7.6.3.1.1.	Análisis elemental	155
7.6.3.1.2.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	155
7.6.4.	Reacciones de formación de complejos del ligando L10	157
7.6.4.1.	Caracterización de los complejos de L10	158
7.6.4.1.1.	Análisis elemental	158
7.6.4.1.2.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	159
7.6.5.	Reacciones de formación de complejos del ligando L12	162
7.6.5.1.	Caracterización de los complejos	162
7.6.5.1.1.	Análisis elemental	162
7.6.5.1.2.	Análisis por espectrometría de infrarrojo	163
7.6.5.1.3.	Análisis por espectrometría de masas	165
7.7.	Estudios de selectividad	166
7.8.	Determinación de la relación M-L y de constantes de equilibrio	168
7.8.1.	Relación M-L por conductimetría	
7.8.2.	Determinación de la relación M-L por resonancia magnética nuclear	171
7.8.3.	Determinación de Constantes de Equilibrio	177
7.8.3.1.	Espectroscopia UV-Vis	177
7.8.3.2.	Determinación de constantes de equilibrio por potenciometría	181

	Página
7.8.3.3. Determinación de la constante de equilibrio por conductimetría	186
8. APLICACIONES	189
8.1. Extracción de metales	190
8.2. Modificación de electrodos	200
8.3. Catalizador en la degradación del PET	210
8.4. Líquidos iónicos	212
8.5. Biodegradabilidad y recuperación de metales	213
8.6. Herbicidas	214
9. CONCLUSIONES	218
10. TRABAJO FUTURO	224
11. BIBLIOGRAFÍA	227
12. APÉNDICES	241
12.1. Apéndice 1. Abreviaturas	242
12.2. Apéndice 2. Listado de tablas	246
12.3. Apéndice 3. Listado de figuras	252
12.4. Apéndice 4. Listado de espectros presentes en el capítulo de discusión de resultados	256
12.5. Apéndice 5. Espectros	260

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha aumentado el esfuerzo en la preparación y caracterización de complejos metálicos formados con nuevos receptores quelatantes o macroligandos de base de Schiff, tanto acíclicos como cíclicos. Un macroligando se puede definir como una estructura de al menos nueve miembros y que contiene un mínimo de tres heteroátomos que se comportan como especies con capacidad de enlazar iones metálicos formando complejos estables¹.

El estudio de la Química de Coordinación de estos compuestos, sintetizados a partir de la reacción de aldehídos y aminocompuestos ha sido objeto de importantes investigaciones, ya que la característica principal de estos receptores es formar complejos estables con diversos iones metálicos.

El diseño de nuevos sistemas que sean selectivos hacia ciertos metales ha hecho que disciplinas tales como: Química Ambiental, Electroquímica, Bioinorgánica, Hidrometalurgia, Catálisis, Medicina, Nanotecnología, entre otras, hayan experimentado un considerable desarrollo debido al empleo y aplicación de este tipo de compuestos²⁻⁶. Tal es el caso de los procesos hidrometalúrgicos, donde la extracción con disolventes es una técnica bien establecida para el tratamiento de desechos y preparación de materiales donde se requieren agentes complejantes para la extracción altamente selectiva de metales. El uso de macroligandos de base de Schiff ofrece grandes posibilidades para la obtención de nuevos extractantes, más efectivos y selectivos que los sistemas convencionales^{7,8}.

En el área clínica, en radioinmunoterapia, debido a sus características, algunos receptores han sido utilizados como vehículos para el transporte de metales radioactivos a zonas tumorales, así como algunos complejos macrocíclicos que se han empleado como reactivos de contraste en imágenes médicas de resonancia⁹. Los ligandos tipo poliaza han sido de gran utilidad para este tipo de aplicaciones, debido a que forman complejos estables con una gran variedad de iones metálicos y son cinéticamente inertes en condiciones fisiológicas nor-

males, por lo que también se han aplicado como agentes quelatantes para eliminar iones de metales tóxicos, como Hg^{2+} y Pb^{2+} , sin afectar a otros metales que son biológicamente importantes¹⁰⁻¹³. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto y dado que este tipo de compuestos presentan estabilidad relativamente alta, se podría pensar en utilizarlos como agentes secuestrantes de metales dañinos para la salud en casos de intoxicación con los mismos.

Por otro lado, en Biología, algunos complejos derivados de bases de Schiff han mostrado ser eficaces agentes bactericidas y fungicidas exhibiendo en algunos casos una mejor actividad antibactericida y antifungicida que los antibióticos y medicamentos tradicionales usados para este fin^{14,15}.

La gran estabilidad termodinámica que presentan los complejos formados por los ligandos macrocíclicos con los metales de transición, hace que se estén utilizando en el campo de la biocatálisis. Por ejemplo, los ligandos tipo *ciclam* son capaces de regular las propiedades redox de los iones metálicos por sustitución de los heteroátomos del ligando, quedando disponibles dos posiciones axiales para el enlace de sustratos. Estos ligandos son particularmente importantes en las reacciones de oxidación, implicando moléculas de dióxígeno u otros agentes oxidantes y, muy frecuentemente, complejos de hierro, manganeso y cobalto¹⁶.

Hoy en día, los ligandos macrocíclicos y sus complejos metálicos también poseen importantes e innumerables aplicaciones tecnológicas y medioambientales. En el área ambiental, los macroligandos y complejos de base de Schiff se han estado utilizando para catalizar y electrocatalizar contaminantes orgánicos como clorofenoles, plaguicidas, hidrocarburos, etc. degradándolos a especies de menor peligrosidad. Además, estos ligandos, son capaces de separar concentraciones muy bajas de metales tóxicos o recuperar metales valiosos de grandes volúmenes de disoluciones por lo que son potenciales agentes de extracción de metales. En este sentido también cabe resaltar su eficacia como sistemas para la separación de isótopos^{17,18}.

Recientemente, se ha destacado la importancia de los macroligandos y sus complejos en el desarrollo de nuevos materiales, ya que se ha logrado su incorporación en la estructura de superficies, como electrodos, para así modificar sus propiedades y fabricar instrumentos de análisis, con una selectividad hacia iones metálicos que resulta muy útil al tratar de cuantificarlos en muestras muy complejas^{19,20}. Su aplicación como sensores químicos va en aumento al igual que su uso como dispositivos electrónicos digitales y como parte de dispositivos moleculares de almacenamiento de memoria²¹⁻²⁶.

La importancia de este tipo de compuestos en la química de las aguas naturales y de las aguas residuales, se puede considerar desde diversos puntos de vista, como por ejemplo, modificando las especies metálicas en disolución, generalmente reduciendo la concentración de iones metálicos libres, de modo que los efectos y propiedades que dependen de esta concentración se alteren modificando así, su solubilidad, toxicidad y bioacumulación por los organismos que los absorben²⁷, por lo que estos compuestos podrían proponerse como una alternativa a la problemática que existe de contaminación del ambiente ocasionada por estas sustancias, generadas en gran medida debido al desarrollo industrial y tecnológico^{28,29}.

Respecto a la contaminación en agua y suelo, la normatividad mexicana regula el contenido de metales pesados en los mismos, considerando como metales pesados al cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, zinc y arsénico. De éstos, el plomo, arsénico, mercurio, cadmio y cromo, han sido clasificados por la US Environmental Protection Agency (EPA) entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana, debido al daño que puede producir su ingesta y su alta toxicidad³⁰.

En cuanto a los compuestos orgánicos clorados, en particular los fenilpoliclorados, son considerados como contaminantes extremadamente tóxicos^{30,31}, estando clasificados por la EPA dentro de las 275 sustancias más peligrosas, en lo que se refiere a su toxicidad, encontrándose por ejemplo el pentaclorofenol y el 2,4 diclorofenol en los lugares 31 y 243 respectivamente.

Tanto los metales pesados como los compuestos orgánicos clorados son de los más abundantes en el ambiente ya que provienen de muy diversas fuentes y son resistentes a la biodegradación^{32,33}. El análisis químico enfocado a detectar y controlar la presencia de estos compuestos es frecuentemente difícil, a causa de la complejidad del medio en que se encuentran. Su degradación es complicada y el rendimiento en los procesos aplicados para ese fin es relativamente bajo³²⁻³⁷.

En el caso de los contaminantes orgánicos, el empleo de sensores electroquímicos se ha propuesto como una alternativa viable para resolver esta situación, permitiendo, no sólo detectar estos contaminantes, sino que, mediante estos electrodos modificados químicamente se podría degradarlos vía electroquímica. Los complejos de base de Schiff han jugado un papel muy importante como agentes modificadores de los electrodos logrando ser más selectivos a ciertos contaminantes³⁸⁻⁴⁵.

Por otro lado, los metales pesados son tóxicos para el ser humano si sobrepasan una determinada concentración. Estos metales se encuentran en el ambiente en diversas matrices que generalmente proceden de procesos industriales y pueden incorporarse a nuestro cuerpo mediante el alimento, el agua potable y el aire. A través de los años se han realizado estudios con la finalidad de eliminar o disminuir la presencia de estos metales proponiendo soluciones que hasta el momento no han sido del todo satisfactorias^{46,47}.

La búsqueda continua de procedimientos para resolver la problemática ambiental lleva a proponer el diseño de diferentes tipos de macroligandos de base de Schiff con determinadas características estructurales para ser selectivos a iones metálicos pesados formando complejos de mayor estabilidad. Los ligandos obtenidos podrán aplicarse en la extracción de metales pesados, y así establecer procesos alternativos para reducir la contaminación debido a la presencia de los mismos y apoyar a otras metodologías utilizadas para la detección y degradación de diversos contaminantes.

Se han encontrado estudios de relevancia sobre los receptores de base de Schiff del tipo poliaza y oxaaza, tanto cíclicos, como acíclicos, destacando su importancia por su capacidad como agentes complejantes de metales pesados⁴⁸⁻⁵⁵ tal y como se ha comentado en los párrafos anteriores, quedando de manifiesto la repercusión de su síntesis.

2.HIPÓTESIS, OBJETO DE ESTUDIO Y OBJETIVOS GENERALES

2. HIPÓTESIS, OBJETO DE ESTUDIO Y OBJETIVOS GENERALES

2.1. Hipótesis

Los receptores tipo poliaza presentan una alta afinidad hacia los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Cd(II), Ag(I), Zn(II) y Pb(II), por lo que son potenciales agentes de extracción de los mismos, y su aplicación en medios contaminados podría disminuir la concentración de los metales hasta los límites permisibles por las regulaciones oficiales mexicanas.

2.2. Objeto de estudio

El objeto de estudio son los macroligandos tipo poliaza y oxaaza generados a partir de bases de Schiff, tanto cíclicos como acíclicos capaces de actuar como receptores de iones metálicos pesados y que se puedan aplicar en la extracción de éstos en medios contaminados. Estos compuestos pueden proponerse como una alternativa de solución a la problemática existente de contaminación con metales pesados. Este estudio se extiende a la posibilidad de poder aplicarlos en otras áreas.

2.3. Objetivos generales

- Sintetizar macroligandos selectivos a los iones Ag(I), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II).
- Llevar a cabo reacciones de formación de complejos con los macroligandos sintetizados y los iones metálicos en estudio.
- Realizar estudios de selectividad de los ligandos sintetizados con los diversos iones metálicos.
- Estudiar la posibilidad de utilizar estos ligandos para extraer metales pesados presentes en aguas contaminadas y de aplicarlos en otras áreas.

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

3. Antecedentes bibliográficos

La propiedad de los ligandos de separar iones metálicos de una muestra con relativa selectividad los hace susceptibles de ser utilizados en la Química Analítica Ambiental, al poder emplearlos como herramientas para la eliminación de iones metálicos peligrosos de aguas contaminadas y así hacer más fácil su destoxificación³⁴.

Continuamente se están diseñando nuevos sistemas que sean selectivos a determinados iones metálicos. Entre ellos se encuentran los macroligandos poliaza y oxaaza que destacan, entre otras múltiples y variadas aplicaciones^{8,56-60}, por ser importantes agentes secuestrantes de metales pesados ya que forman complejos muy estables^{61,62}, y por su eficacia para la extracción de bajas concentraciones de los mismos, haciéndolos de gran utilidad en el tratamiento de metales tóxicos provenientes de desechos industriales^{8,63}.

De las metodologías más utilizadas para la síntesis de una gran cantidad de macroligandos se encuentra la reacción de formación de bases de Schiff⁶⁴⁻⁶⁶. De esta forma se ha obtenido una amplia serie de ligandos con diferentes composiciones, distinta disposición de átomos donantes y tamaño de cavidad. Además, se han estudiado las interacciones de dichos ligandos con una gran variedad de iones metálicos; lo que ha proporcionado importante información sobre el comportamiento selectivo de los ligandos y la relación entre las especies en disolución y en estado sólido.

Algunos ejemplos de la síntesis de diversas bases de Schiff con múltiples y variadas aplicaciones se encuentran en numerosas citas bibliográficas, entre las que se pueden mencionar las siguientes:

En 1967 **CH. J. Pedersen**⁶⁷ publicó un nuevo tipo de compuestos que actuaban como agentes complejantes, del tipo polioxa de naturaleza cíclica llamados "éteres corona", con la característica de enlazar fuertemente a los iones metálicos alcalinos como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, observando que poseían propiedades inusuales que dependían del tipo y número de átomos donan-

tes, del tamaño del anillo y de los sustituyentes, fue así como nació la Química de Coordinación de los ligandos macrocíclicos. En la Figura 1 se muestra la síntesis del primer éter corona (dibenzo-18-corona-6) llevada a cabo por Pedersen en el año 1967:

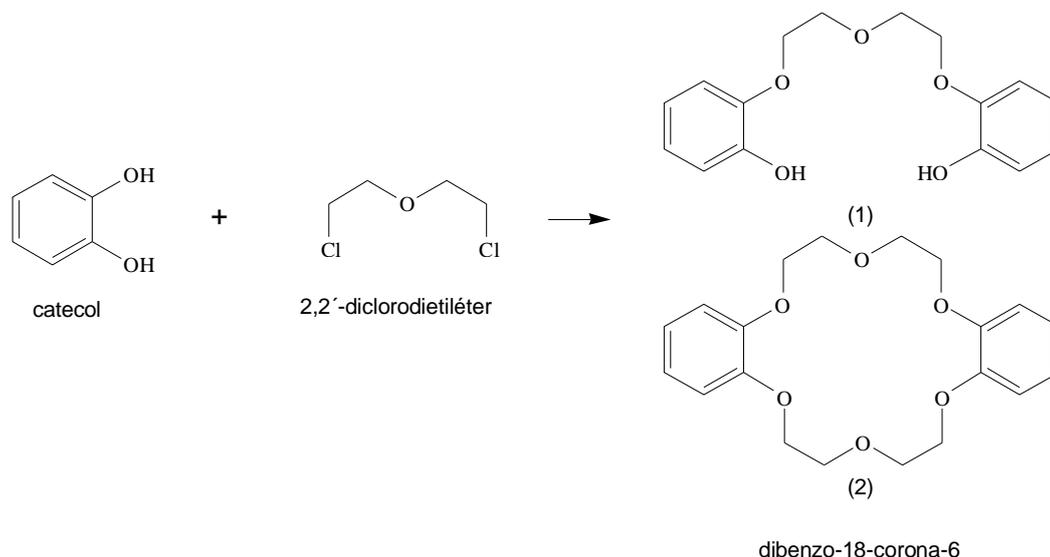


Figura 3.1. Síntesis del primer éter corona.

En 1969 **B. O. West**⁶⁸ encontró que las bases de Schiff podían formar complejos con diversos iones metálicos al llevar a cabo las primeras síntesis de complejos de base de Schiff di, tri, tetra, penta y hexa dentados con los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Mn(II)⁶. West determinó los mecanismos de formación y estereoquímica de los compuestos.

L.G. Armstrong et al¹¹ en 1975 dieron a conocer la síntesis de una serie de macroligandos cíclicos por condensación de base de Schiff a partir de un mismo dialdehído con diferentes aminas. Los macrociclos contenían en su estructura átomos de N y O como donantes y las reacciones se llevaron a cabo *in situ*, y por “plantilla” utilizando Ni(II) como agente de ciclación. La posterior eliminación del níquel permitió obtener el ligando libre de metal. Compararon el comportamiento de uno de los macrociclos frente al níquel con su análogo de cadena abierta y determinaron las constantes de estabilidad de ambos tipos de

complejos, resultando ambos termodinámicamente estables y presentando mayor estabilidad el cíclico que el de cadena abierta.

N. A. Bailey et al⁶⁹ en 1983, encontraron que la reacción entre la 2,6-diacetilpiridina y el 1,3-diamino-2-propanol condujo a la formación de un complejo macrocíclico de 18 miembros de Pb(II) de alta estabilidad. Estos investigadores demostraron que el plomo formaba complejos estables con ligandos cíclicos del tipo oxaza y que dicha estabilidad estaba en función del tamaño de la cavidad y del radio iónico del metal.

En el año de 1987 **P. A. Vigato y D. E. Fenton**⁷⁰ discutieron como las bases de Schiff podían formar complejos estables con muchos de los iones metálicos de la tabla periódica. Posteriormente, en 1988 **D. Fenton**⁷¹ con otro grupo de colaboradores estudiaron el comportamiento de un ligando dioxa-triazamacrociclo (N_3O_2) con sales de cobre(II) y níquel(II), en estado sólido y en disolución, concluyendo que la relación metal-ligando (**M-L**) de los complejos formados en ambos casos era la misma.

En 1991, **N.A. Bailey, D. E. Fenton et al**⁷², estudiaron también la interacción del Cu(II) y Ni(II) con otros receptores macrocíclicos del mismo tipo de átomos donantes (N_3O_2), logrando determinar mediante estudios espectrofotométricos y conductimétricos, la relación **M-L** y la estabilidad de los complejos formados en disolución, y mediante la técnica de difracción de rayos X, las estructuras cristalinas.

W.G. Sunda et al⁷³ en 1991 establecieron que la toxicidad de los metales en agua de mar dependía del estado de oxidación en el que se encontraban, pudiendo modificar drásticamente sus propiedades y su movilidad, si éstos se encuentran coordinados, particularmente en función de la naturaleza de los ligandos a los que se encuentran enlazados. Mencionaron el caso del Cu(II) que actúa como un nutriente cuando está coordinado con ligandos de tipo orgánico, o como tóxico, si se presenta en forma de ion Cu(II) libre.

Dentro de la misma línea, **K.H. Coale** y **K.W. Bruland**⁷⁴ en 1990 y posteriormente en 1994, **M.L. Campos et al**⁷⁵ determinaron que el 99% del cobre total en agua de mar se encuentra en forma de complejos orgánicos. Concluyeron que, en general, para una gran variedad de metales pesados que incluye Co(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), y Fe(III), la biodisponibilidad se encontraba íntimamente relacionada con la especiación, que ejerce una influencia primordial en los ciclos biogeoquímicos de los océanos. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, resulta posible pensar que macroligandos de base de Schiff tipo poliaza y oxaaza podrían utilizarse en el tratamiento de medios contaminados, en particular de aguas residuales para la eliminación de metales, por su potencialidad para formar complejos estables con los iones de los metales pesados, disminuyendo de esta manera su peligrosidad.

Fenton et al⁵⁴ en 1997, describieron la síntesis de un ligando macrocíclico de 17 miembros tipo poliaza derivado de la piridina, así como la formación de los complejos con Cu(II) y Ni(II) determinando las estructuras cristalinas de ambos compuestos estableciendo la afinidad del ligando hacia los iones metálicos. Estos resultados han proporcionado valiosa información sobre la capacidad de este ligando para interactuar con diversos metales.

En 1998 **R. Bastida et al**⁷⁶ utilizaron un nuevo macrociclo de 26 miembros del tipo N₃O₃, que contenía grupos imina y amina en su estructura, que resultó tener una alta afinidad por el plomo(II). Posteriormente, en 1999 **R. Bastida et al**⁷⁷ estudiaron complejos con Zn(II), Cd(II), y Mn(II) y un macroligando del tipo N₄O₂ de 18 miembros que obtuvieron por "plantilla", poniendo de manifiesto las preferencias de estos iones hacia los nitrógenos y los oxígenos.

Los complejos metálicos derivados de las porfirinas, ftalocianinas, bases de Schiff y otros complejos relacionados son conocidos por ser catalizadores eficaces para la reducción y oxidación de varios compuestos en disolución, así en 1995 **I. Cataldi et al**⁸ informaron que la porfirina y el complejo tetraazamacrocíclico de níquel, polimerizados electroquímicamente, exhibían buena actividad electrocatalítica para la oxidación de carbohidratos y otros compuestos orgáni-

cos, tales como alcohol bencílico, 1,5-diaminopentano, glicina, varios alcoholes, ácido oxálico, hidrazina y compuestos fenólicos en disolución. **F. Bedioui et al**² en 1991 y **G.D. Zheng et al**⁷⁸ en 1996 informaron que ciertas porfirinas de cobalto y hierro y complejos de base de Schiff mostraban una alta eficiencia en la electroreducción de haluros orgánicos en disolución homogénea.

D. Orto et al⁴⁵ en 1998, utilizaron electrodos modificados por electropolimerización de complejos tetraaza de Ni(II), Co(II) y Cu(II) en medio acuoso y orgánico que muestran buena actividad catalítica en la oxidación de clorofenoles en disolución.

J. Manríquez et al⁴⁰ en 1999, realizaron un estudio del comportamiento voltamperométrico de electrodos de carbono modificados con una película de complejos macrocíclicos de níquel de tipo poliaza en disoluciones alcalinas y encontraron que la película de níquel era eficaz para la oxidación de derivados del fenol y de clorofenoles.

En 1999 **S. Trevin et al**⁴⁴ inmovilizaron porfirinas de cobalto y hierro y complejos de base de Schiff en la superficie de electrodos, mejorando sus capacidades electrocatalíticas lo que permitió disponer de herramientas analíticas más eficaces en la detección de halogenuros orgánicos en disolución

En el año 2000 **A. Alatorre et al**⁴³ estudiaron el uso de electrodos modificados por electropolimerización con complejos de base de Schiff derivados del Salen (*N, N'*-bis(salicilaldehído)etilendiimina) en la detección y degradación de haluros orgánicos, demostrando un importante efecto catalítico inducido por la modificación del electrodo por acción del complejo.

En el 2000 **P. Dapporto et al**⁷⁹ realizaron la síntesis de nuevos poliazamacrociclos con diferentes tamaños de cavidad que contenían grupos fenólicos en su estructura. Como resultado de su investigación, determinaron la capacidad de formación de complejos de los macroligandos frente a los iones metálicos Ni(II), Cu(II) y Zn(II), y encontraron que los ligandos poseían una alta afinidad hacia los metales, pero en condiciones muy drásticas de reacción.

En el 2000, **J. Costamagna et al**⁸⁰ obtuvieron complejos de Cu(II) y Ni(II) con bases de Schiff, que provenían de aminoácidos y que contenían al grupo amino e imino en su estructura. Como aplicación de estos compuestos, encontraron que catalizaban la electroreducción de CO₂ en disolución de dimetilformamida (DMF), logrando los mejores resultados con cobre. Esto es importante, ya que algunos ligandos sintetizados en este proyecto presentan los mismos grupos (imino o amino o ambos) y se podría pensar en aplicaciones de este tipo, tal y como se mencionará más adelante.

L. Valencia et. al^{81,82} en el 2000 y en el 2001 respectivamente, informaron de la síntesis y caracterización del macroligando de base de Schiff oxaaza del tipo N₃O₂ derivado de la reacción de la 2,6-diformilpiridina y 1,4-bis(2-aminofenoxy)butano en presencia de tres diferentes agentes de plantilla: Ag(I), Cd(II) y Zn(II), obteniéndose los complejos macrocíclicos correspondientes con buenos rendimientos. De la misma forma, sintetizaron el mismo macroligando utilizando Mn(II) como agente de plantilla y con la forma reducida del mismo generaron complejos estables de Co(II), Ni(II), y Zn(II).

K. Kurzak, y B. Kuzniarska⁸³ en el 2001 utilizaron bases de Schiff como ligandos en la formación de complejos con los iones Ni(II) y Co(II), encontrando que el éxito de la reacción se debía a la presencia de los nitrógenos en el ligando y a la estabilidad de los complejos de los sustituyentes presentes.

O.R. Hashemi⁸⁴ en el 2001 sintetizó el ligando de base de Schiff *N,N'*-bis(2-tienilmetil)etanoamina que se utilizó para modificar membranas de octadecil-sílice empleadas como fase estacionaria en la extracción en fase sólida (SPE), mostrando una alta eficiencia en la extracción de Pb(II) probada en muestras de diferentes tipos de agua.

En el 2002 **D. Kong y A. E. Martell**⁸⁵ llevaron a cabo la síntesis de dos nuevos ligandos macrocíclicos del tipo oxaaza vía “plantilla”, estableciendo la gran capacidad del Cu(II) como agente de ciclación. Los investigadores concluyeron que este comportamiento se debía a las preferencias de los átomos donantes

(oxígeno y nitrógeno) hacia el Cu(II), así como a la relación favorable entre el tamaño de la cavidad del macrociclo y el radio iónico del cobre.

W. T. Gao y Z. Zheng⁸⁶ en 2002, realizaron la síntesis de una base de Schiff a partir de 2-hidroxiacetofenona y diaminas quirales y aportaron información acerca del fuerte impacto que los sustituyentes de las diaminas tenían sobre el rendimiento obtenido. En 2003, estos mismos investigadores⁸⁷ trabajaron en la síntesis de ligandos de base de Schiff a partir de 1,2-diaminociclohexano y los isómeros *o*-, *m*-, y *p*-nitrobenzaldehído; y observaron que los porcentajes de rendimiento resultaron con marcadas diferencias, siendo apreciablemente mayor en el caso del *orto*. Además, comprobaron que pequeños cambios en la capacidad donante de las moléculas del ligando o en el tamaño de sus sustituyentes podrían tener un dramático efecto en la eficacia y la enantioselectividad del complejo utilizado como catalizador. También encontraron que el grupo nitró, un grupo fuerte que retira carga, y debido a sus efectos estéricos, era capaz de causar importantes modificaciones en las reactividades y enantioselectividades de los ligandos.

En 2003 **S. Mukhopadhyay et al**⁸⁸ estudiaron el equilibrio en disolución de complejos de Ni(II) de tres ligandos flexidentados de base de Schiff, logrando su aislamiento y caracterización y determinaron las constantes de equilibrio por espectroscopía ultravioleta-visible.

S. Dhar et al⁵ en 2003 estudiaron complejos ternarios de cobre para la fotólisis del DNA mediante luz roja, encontrando que la transferencia de carga en la banda *d* – *d* del cobre ayuda a la ruptura del DNA. Los ligandos empleados en el estudio fueron del tipo base de Schiff con átomos de N, S y O como donantes; y llegaron a la conclusión de que el azufre era el responsable de dicha ruptura, por lo que ligandos a base de nitrógeno y oxígeno no provocarían dicho efecto.

P. Tasker et al⁸⁹ en el 2003 utilizaron una serie de macroligandos acíclicos hexadentados de base de Schiff del tipo N₃O₃ derivados del salen (*N,N'*-

bis(salicilaldehído)etilendiimina) en la separación de metales y purificación de procesos. Demostraron cómo se incorpora el Cu(II) al ligando y se transfiere a la fase no polar inmiscible en agua, mejorando su extracción, además pusieron de manifiesto que los ligandos probados mostraban preferencia hacia el cobre frente a otros iones metálicos. En ese mismo año, **P. Tasker** con otro grupo de colaboradores⁹⁰ informaron acerca de la eficiencia de este mismo tipo de ligandos en la extracción de Ni(II), a partir del cloruro y del sulfato del metal, mostrando una mayor selectividad hacia el cloruro. En ambos casos, se recuperaron los ligandos en medio ácido y los metales con posterior neutralización.

En el 2003, **B. Nájera et al**⁵⁵ informaron de la síntesis de un macrociclo de 17 miembros N₅ poliaza derivado de la piridina. Investigaron su interacción con diversos iones metálicos en estado sólido, encontrando que los complejos se formaban a temperatura ambiente, determinaron sus estructuras cristalinas y realizaron estudios de las propiedades en estado sólido con lo que determinaron que la relación metal-ligando en todos los casos fue de 1:1. Este estudio y el de **Fenton et al**⁶⁴ sirvieron como base para el presente trabajo de tesis con el objetivo de investigar el comportamiento de este macrociclo en disolución frente a diversos iones metálicos, así como, modificando la cadena alquílica de este ligando, obtener nuevos receptores del tipo poliaza y oxaaza.

N. Raman et al⁶¹ en 2004 estudiaron la síntesis de complejos de bases de Schiff de Cu(II), Co(II), Ni(II), y Zn(II) derivados de 2,4-dinitrofenilhidrazona y anilina. Estos investigadores encontraron una alta estabilidad en los complejos sintetizados y demostraron las preferencias de los iones metálicos hacia el nitrógeno, resultando además, tener propiedades para ser utilizados como catalizadores.

S. Banerjee et al⁶² en el 2005 sintetizaron un nuevo complejo tipo oxaaza con Cu(II), bis(*N*-3-acetofenilsalicildiaminato)Cu(II) cuyo ligando proviene de una base de Schiff, concluyendo mediante difracción de rayos X, que en el complejo formado, el cobre estaba tetracoordinado y se encontraba enlazado a los nitrógenos de los dos grupos imino y al oxígeno que provenían de los dos 2-

hidroxibenzaldehído. Además, determinaron que el ligando presentaba un alta afinidad por el cobre y que era termodinámicamente estable.

R. Delgado et al⁹³ en el 2005 llevaron a cabo la síntesis de tres macroligandos hexaaza derivados de la piridina mediante la condensación [2+2] entre 2,6-piridinadicarbaldehído con 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano y 1,6-diaminohexano. Realizaron reacciones de formación de complejos con los iones Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Pb(II), determinaron las constantes de estabilidad de los complejos M-L mediante métodos potenciométricos y encontraron que al aumentar la longitud de la cadena espaciadora entre las dos unidades de piridina disminuía la constante y que seguían el comportamiento esperado para la serie de Irving–Williams: $\text{NiL}^{2+} < \text{CuL}^{2+} \gg \text{ZnL}^{2+} > \text{PbL}^{2+}$.

P. Tasker et al⁹⁴ en 2005, probaron la eficiencia de ligandos macrocíclicos neutros tipo oxaaza N_3O_2 , en la extracción con disolventes (agua/cloroformo) de los iones Cu(II) y Ni(II). Partieron de disoluciones acuosas de sales de sulfato, cloruro, nitrato y acetato de los iones metálicos, logrando en todos los casos una eficiente extracción de los metales estudiados. Posteriormente en el año 2006, **P. Tasker et al**⁹⁵, encontraron las condiciones de pH adecuadas para la extracción óptima de los iones metálicos, y concluyeron, que éste, estaba en relación directa con el anión de la sal del ion metálico utilizada. Este trabajo muestra la importancia en el desarrollo de nuevos receptores capaces de extraer iones metálicos con la finalidad de poder ser utilizados en diversas áreas, tales como procesos extractivos en la metalurgia, encapsulamiento de metales en medios contaminados y recuperación de metales, entre otras.

En el 2006 **R. Bastida et al**⁹⁶, sintetizaron una serie de complejos de Pb(II) y Zn(II) con dos receptores polioxaaza, (N_3O_3) y posteriormente sintetizaron⁹⁷ una nueva serie de complejos de metales de transición, Co(II), Ni(II), Cu(II) y Cd(II) con un ligando hexaazamacrociclo derivado de la piridina, demostrando que los receptores sintetizados podían utilizarse como agentes de extracción de los iones metálicos ya que resultaban termodinámicamente estables.

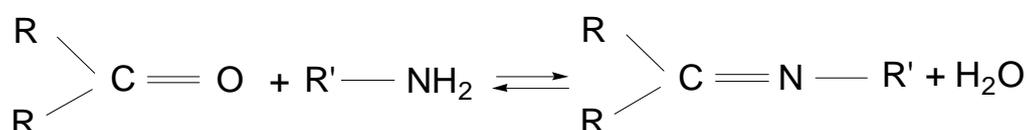
A. Danil⁹⁸ en el 2006, describió la síntesis de ciertos macroligandos cíclicos del tipo de los calixarenos, capaces de unirse a las formas solubles de los metales Hg(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II), basándose en el fenómeno de quelación y de su habilidad para fijarse a ciertos iones metálicos selectivamente, incluso de encapsularlos. Actualmente, este tipo de ligandos se están proponiendo para fijarse en superficies sólidas como un medio de descontaminación de metales.

4. PARTE TEÓRICA

4. PARTE TEÓRICA

4.1. MACROLIGANDOS DE BASE DE SCHIFF

Este proyecto se basa en la obtención de macroligandos de bases de Schiff y sus complejos. Las bases de Schiff fueron sintetizados por primera vez por Hugo Schiff en 1864, y son iminas *N*-sustituidas que se forman por condensación de una amina primaria y un compuesto carbonílico mediante una adición nucleofílica al grupo carbonilo, como se indica en el siguiente esquema:



El grupo $-\text{C}=\text{N}-$ es llamado azometino, R, R' y R'' pueden ser grupos alquílicos o arílicos iguales o diferentes^{61,64}.

Es una reacción relativamente sencilla, que emplea reactivos económicos y proporciona altos rendimientos^{5,64}. Es ampliamente utilizada para obtener un gran número de macroligandos sintéticos, estructuralmente similares a receptores naturales, frecuentemente utilizados en la Química de Coordinación por su reconocida capacidad receptora de iones metálicos para formar complejos estables con múltiples aplicaciones^{5,6,14,99}, incluso, a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el presente trabajo de investigación se enfocó a la aplicación de estos macroligandos y sus complejos con los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Ag(I), (Zn(II), Cd(II) y Pb(II).

La importancia de los macroligandos sintetizados por esta ruta radica no sólo en la habilidad que presentan para formar complejos metálicos, sino en que pueden participar como precursores en la síntesis de nuevos receptores con estructura más compleja, tanto de cadena cíclica como acíclica que, en función del tipo y número de heteroátomos, así como del tamaño de la cavidad del receptor, les permitirá enlazarse selectivamente con determinados iones metálicos formando complejos de alta estabilidad. Estos compuestos presentan pro-

iedades físicas y químicas con gran potencial para la obtención de materiales que puedan ser utilizados en el desarrollo de nuevas tecnologías en muy diversas áreas^{1, 78,100,101}.

De acuerdo con el tipo de heteroátomo, los macroligandos se clasifican en dos grupos^{1, 63, 64}. El primero implica a los sistemas que contienen nitrógeno, azufre, fósforo o arsénico como átomos donadores; presentan la característica de formar complejos muy estables con la mayoría de los metales de transición y con otros metales pesados, siendo menos estables, en cambio, con metales alcalinos y alcalinotérreos. El segundo grupo está formado por compuestos que incorporan el oxígeno como átomo donador; a este tipo pertenecen los “éteres corona”.

A los macroligandos que sólo contienen nitrógeno en su estructura como átomos donadores se les denomina “poliaza”, a los que sólo poseen oxígenos “polioxa” y “oxaaza” a los que contienen tanto oxígeno como nitrógeno, presentando estos últimos ventajas sobre los que solamente contienen un tipo de heteroátomo, ya que son capaces de interactuar con una mayor diversidad de iones metálicos¹.

A pesar de que los complejos formados con receptores de naturaleza acíclica tienen, por lo general, una estabilidad relativamente alta, se ha demostrado que los complejos cíclicos suelen presentar estabilidad cinética y termodinámica mayor que sus análogos de cadena abierta debido al llamado “*efecto macrocíclico*”. Un ejemplo de ello es el caso de complejos de Cu(II), en donde la estabilidad de los ligandos tetraamínicos cíclicos es 10 veces mayor que el efecto quelato observado para complejos de Cu(II) con aminas monodentadas y multidentadas¹⁰². Hasta el momento, dicha estabilidad termodinámica no se sabe si se debe a efectos entrópicos o entálpicos ya que hay autores que apoyan cada una de las dos posturas¹⁰³.

La selectividad y la estabilidad de los complejos macrocíclicos está directamente relacionada con el radio iónico del metal y el tamaño de la cavidad del recep-

tor alcanzándose una máxima estabilidad si ambos son los adecuados; el ion metálico se acomodará en el centro del hueco del ligando y en su mismo plano, permitiendo que las distancias entre el centro metálico y los heteroátomos coordinantes del ligando sean las óptimas. Si el radio de la cavidad es pequeño con respecto al tamaño del ion, no lo podrá alojar en el hueco y repercutirá en una disminución de la estabilidad si se logra formar el complejo. Si el tamaño de la cavidad es demasiado grande con respecto al radio del ion metálico, no influirá en la estabilidad del complejo formado¹⁰⁴.

Además, el tamaño de la cavidad se ve afectado por la naturaleza de los heteroátomos y por su hibridación, pudiéndose producir expansiones o contracciones del anillo como consecuencia de la coordinación de iones metálicos cuyos radios son mayores o menores que el tamaño del hueco natural del macrociclo¹⁰⁴.

4.1.1. Métodos de síntesis de macroligandos de bases de Schiff

El diseño y la síntesis de los macroligandos adquieren especial relevancia, ya que se ha comprobado que cambios pequeños en la estructura modifican la capacidad donante del receptor. Un buen diseño y una adecuada ruta de síntesis conduce a obtener macroligandos capaces de enlazar selectivamente sustratos formando compuestos con ciertas propiedades orientadas a tener una aplicación y resolver una necesidad.

Las rutas de síntesis más comunes para la obtención de estos receptores son dos: la *directa*, que se utiliza tanto para los ligandos acíclicos como para los cíclicos, y por "*plantilla*", empleada únicamente para los cíclicos¹⁰⁵.

- **Síntesis directa**

En el método de síntesis directa la condensación tiene lugar mediante una reacción orgánica convencional entre un aldehído y una amina, obteniéndose el macroligando de base de Schiff.

La principal desventaja que en ocasiones presenta este método, es que el producto de interés se obtiene con un rendimiento bajo; debido a que pueden existir reacciones secundarias, principalmente de polimerización. Sin embargo, estas reacciones secundarias se pueden minimizar llevando a cabo la síntesis en condiciones de alta dilución.

En el caso de los macroligandos cíclicos, además de la obtención de productos poliméricos, otro inconveniente es la obtención de mezclas de una gran cantidad de isómeros. Esto se debe a que la reacción de ciclación es entrópicamente desfavorable, siendo el paso más importante de la síntesis el que dos terminales de una misma cadena se encuentren para formar una molécula cíclica, y la probabilidad de que esto suceda es relativamente baja. En general, el proceso de condensación intermolecular para dar lugar a productos de policondensación (oligómeros y/o polímeros) es mucho más favorable respecto a la condensación intramolecular (ciclación). Para resolver este tipo de problemas y favorecer la ciclación, se utilizan grupos terminales de alta rigidez¹⁰⁶⁻¹⁰⁹.

- **Síntesis por “plantilla”**

La síntesis por “plantilla” sólo se aplica para los ligandos cíclicos; la ciclación está influida por la presencia de un catión metálico, que juega el papel importante de dirigir el curso estérico de la reacción. La síntesis por “plantilla” implica el acercamiento “*in situ*” de los fragmentos que componen el macrociclo en presencia del catión metálico que actúa como “plantilla” en la formación del ligando. Se dice entonces que el sustrato metálico es un *agente* de ciclación y tiene una gran influencia en el curso de la reacción. Su efecto se denomina *efecto metálico “plantilla”*.

Las principales ventajas que presenta este método son que incrementa el rendimiento del compuesto de interés, evita la obtención de mezclas de isómeros, así como la polimerización del macrociclo obtenido^{48,101,102,110-114}. Por este método el ligando macrocíclico no se obtiene libre, sino en forma de complejo con

el ion metálico utilizado como agente de ciclación y se tendrá que aplicar un procedimiento para su aislamiento posterior.

Para la obtención del ligando libre de metal existen diferentes procesos, entre los que se pueden mencionar los siguientes:

- a) Por desmetalación mediante la adición de ácidos a macrociclos que contienen grupos amino quelatados.
- b) Por desplazamiento del macrociclo de su coordinación con el ion metálico mediante un ligando más fuerte.
- c) Por reducción del complejo metálico.

Por este último procedimiento se ha obtenido una amplia serie de macroligandos con diferentes composiciones, disposición de los átomos donantes y tamaño de la cavidad¹¹⁵⁻¹¹⁸, con propiedades inusuales, que se han utilizado para enlazar selectivamente a una gran diversidad de iones metálicos. Esto ha proporcionado valiosa información para diseñar nuevos ligandos con características más versátiles y selectivos para la obtención de complejos que puedan aplicarse específicamente en muy diversas áreas, apoyando el desarrollo de nuevos materiales.

● **Síntesis de complejos con macroligandos**

Para la obtención de los complejos destacan dos rutas principales de síntesis. Una de ellas es por reacción directa; en este caso, se sintetiza en primer lugar el macroligando en su forma libre y posteriormente se hace reaccionar en disolución con una sal del ion metálico, en una relación molar adecuada.

Mediante la otra ruta, por “plantilla”, el acercamiento de los fragmentos se da “*in situ*”, y sirve además como método de síntesis del ligando macrocíclico en presencia del ion metálico, (como ya se ha comentado en el apartado anterior), obteniéndose directamente el complejo metálico deseado. Debido a la importancia que han adquirido los complejos con macroligandos, los investigadores

han hecho grandes esfuerzos para optimizar las rutas de síntesis más adecuadas para su obtención.

4.2. IMPORTANCIA DE LOS METALES ELEGIDOS PARA EL ESTUDIO

Los metales pesados se han convertido en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo han puesto mucha atención en minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos¹¹⁹.

Muchos de estos elementos son micronutrientes necesarios para la vida de los seres vivos y deben ser absorbidos por las raíces de las plantas o formar parte de la dieta de los animales. Pero cuando se acumulan en los suelos, en las aguas o en los seres vivos en concentraciones altas, se convierten en tóxicos peligrosos ya que son bioacumulables y no degradables.

En el cuerpo humano, estos metales tienden a combinarse con enzimas inhibiendo su funcionamiento. Aún en dosis muy pequeñas producen consecuencias fisiológicas o neuronales graves y algunas veces provocan la muerte.

Los metales y sus compuestos, tanto inorgánicos como orgánicos, se liberan en el medio ambiente como resultado de múltiples actividades humanas. Entre las principales fuentes antropogénicas de metales pesados destacan diversas fuentes industriales, el vertido incontrolado de residuos derivados de estas actividades y/o diversas vías de migración de los contaminantes presentes en el suelo (infiltración, lixiviación, etc.), los cuales disminuyen la calidad del ambiente, particularmente del agua, cuyo consumidor es, en último término, el ser humano¹²⁰.

El estado de Nuevo León, México, es la segunda zona industrial más grande a nivel nacional y en él se encuentran industrias de pigmentos, pinturas y esmaltes, de vidrio, cementeras, químicas, de baterías, metalúrgicas, entre otras. Décadas de crecimiento industrial han dejado un legado de contaminación de la tierra, aire y agua con compuestos orgánicos y metales pesados potencialmente nocivos para el ser humano que han deteriorado la calidad del ambiente.

En general, las plantas de tratamiento de agua, particularmente en México tienen poca capacidad para eliminar metales pesados, disolventes y residuos tóxicos (tratamiento terciario), lo que impide el uso del agua tratada para fines de riego y mucho menos como potable o el empleo de los biosólidos obtenidos (materia orgánica retirada de las aguas residuales en el curso de su tratamiento) como fertilizante, por lo que es de primordial importancia implementar medidas que reduzcan la concentración de estos metales a niveles que no produzcan efectos dañinos a los seres vivos¹²¹.

Entre los procesos para eliminar metales pesados disueltos en aguas residuales se encuentran los fisicoquímicos, fotocatalíticos y biológicos. Algunos de los métodos incluidos en cada uno de los procesos anteriores utilizan la formación de complejos para lograr una mejor extracción de los metales, empleando ligandos polidentados que basan su eficiencia, tanto en su selectividad, como en la estabilidad del compuesto formado con los iones metálicos a eliminar^{99,122-128}.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el presente trabajo se enfocó hacia la síntesis de nuevos receptores de base de Schiff y en la formación de complejos con los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Cd(II), Ag(I), Zn(II) y Pb(II). Los ligandos seleccionados para este fin fueron del tipo aza y oxaaza ya que, los iones de los metales de transición presentan preferencias a enlazarse a los nitrógenos y a los oxígenos, (en este caso preferentemente al nitrógeno) más que a otro tipo de heteroátomos. El Pb(II) presenta este mismo comportamiento.

Es necesario resaltar especialmente la utilización de estos receptores como agentes secuestrantes de iones metálicos en el tratamiento de aguas residuales, con la finalidad de disminuir su contenido y verter agua tratada en niveles de contaminación que se encuentren dentro de los límites permitidos por las regulaciones oficiales, en concreto los que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996¹²⁹. Este estudio sentará las bases para proponerse como una alternativa de solución a la problemática existente de contaminación de metales pesados

5. METODOLOGÍA

5. METODOLOGÍA

Después de haber realizado la revisión bibliográfica de los métodos experimentales a seguir y de seleccionar adecuadamente los reactivos, se propuso el siguiente orden en la metodología:

1. Síntesis de los ligandos precursores: *N, N'*-bis(2-nitrobenciliden)-1,2-etanodiamina (**L1**), *N,N'*-bis(2-nitrobenciliden)-1,3-propanodiamina (**L2**), *N,N'*-bis(2-nitrobenciliden)-1,3-diamino-2-propanol (**L3**) y tris-[2-(*N*-2-nitrobenciliden)aminoetil]amina (**L4**) por condensación de base de Schiff a partir del 2-nitrobenzaldehído y la amina adecuada: etilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,3-diamino-2-propanol y tris-(2-aminoetil)amina, respectivamente, en relación 2:1 para todos excepto para **L4** que es de 3:1.
2. Síntesis de la diformilpiridina (DFP) a partir de la 2,6-bis(hidroximetil)piridina y el dióxido de selenio por reacción de oxidación de alcoholes.
3. Síntesis del macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-etanodiamina (**L5**) y 2-[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]-2*H*-indazol (**L6**) por reducción selectiva de **L1**.
4. Síntesis del macroligando cíclico 3,6,9,12-tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinacicotridecafano (**L7**), a partir de **L5** y DFP por condensación.
5. Síntesis del macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,3-propanodiamina (**L8**) por reducción selectiva de **L2**.
6. Síntesis del macroligando cíclico 3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinacicotetradecafano (**L9**) a partir de **L8** y de DFP por condensación de base de Schiff vía directa y por "plantilla".

7. Síntesis del macroligando *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,3-diamino-2-propanol (**L10**) por reducción selectiva de **L3**.
8. Síntesis del macroligando cíclico 8-hidroxi-3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciotetradecafano (**L11**) a partir de **L10** y DFP por condensación de base de Schiff vía directa y por "plantilla".
9. Síntesis del ligando tris-[2-(2-aminobencil)aminoetil]amina (**L12**) por reducción selectiva de **L4**.
10. Reacciones de formación de complejos vía directa a partir de los ligandos sintetizados y sales de los iones Ag(I), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II).
11. Identificación y caracterización de los ligandos y complejos obtenidos por las técnicas de análisis elemental (AE), punto de fusión (P.f.), espectrometría de ultravioleta- visible (UV-Vis), infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), masas y por difracción de rayos X de monocristal (si se obtienen cristales adecuados para el estudio por esta técnica).
12. Realización de estudios de selectividad de los diferentes ligandos con los iones metálicos correspondientes por espectrometría de absorción atómica (AA).
13. Determinación de la relación M-L de los complejos sintetizados mediante valoraciones conductimétricas y según el sistema por ^1H RMN, técnicas potenciométricas y UV-Visible
14. Evaluación de la estabilidad de los complejos formados mediante la determinación de las constantes de equilibrio utilizando, según el sistema, técnicas potenciométricas y UV-Visible

15. Aplicación de los ligandos y de sus complejos metálicos como agentes de extracción de metales pesados, catalizadores, modificadores de electrodos, de biodegradabilidad y herbicidas.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

6.1.1. Disolventes

Todos los disolventes utilizados en síntesis, en cristalización y pruebas de solubilidad fueron marca Sigma Aldrich Co calidad altamente pura. Los disolventes deuterados fueron de la misma casa comercial y se utilizaron sin posterior purificación (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Disolventes utilizados en síntesis, cristalización y pruebas de solubilidad y disolventes deuterados para espectrometría de RMN

Disolvente (% pureza)	Disolvente deuterado (% pureza)
Acetonitrilo (99.9%)	Acetonitrilo-d ₃ (99.9%)
Cloroformo (99.9%)	Agua-d ₂ (99.9%)
*Dioxano (99.5%)	Cloroformo-d ₁ (99.8%)
Etanol absoluto (99.8%)	DMSO-d ₆ (99.9%)
Éter etílico (99.5%)	
Metanol (99.8%)	
Tetrahidrofurano (99.0%)	
Tetrahidrofurano (99.0%)	

*El dioxano fue utilizado en condiciones anhidras y previamente purificado

6.1.2. Reactivos

Todos los reactivos empleados en la síntesis de los diferentes ligandos y complejos son productos comerciales, que fueron utilizados sin previa purificación (Tablas 6.2 y 6.3).

Tabla 6.2. Reactivos utilizados para la síntesis de ligandos y complejos

Compuesto (% de pureza)	Casa Comercial
Ácido clorhídrico (37.5%)	Alfa Aesar
Borohidruro de sodio (98%)	Fluka
Etilendiamina (97%)	Aldrich
Monohidrato de hidrazina (98%)	Aldrich
Dióxido de selenio activado	Aldrich
Hidróxido de sodio (99.9%)	Aldrich
1,3-Propanodiamina (97.5%)	Aldrich
Paladio en carbono (10% Pd)	Acros
Sulfato de magnesio anhidro (99%)	Aldrich
Tris-(2-aminoetil)amina (TREN) (96%)	Fluka
2,6-Bis(hidroximetil)piridina (98%)	Aldrich
2-Nitrobenzaldehído (98%)	Aldrich
1,3-Diamino-2-propanol (97%)	Aldrich

6.1.3. Sales metálicas

Tabla 6.3. Sales metálicas utilizadas para la síntesis de los complejos

Compuesto (% de pureza)	Casa Comercial
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Alfa Aesar
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Fluka
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (99.9%)	Aldrich
AgClO_4 (99.9%)	Fluka
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Fluka
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)	Aldrich

PRECAUCIÓN: En la realización del presente trabajo no ocurrió ningún incidente en el manejo de los percloratos. Sin embargo, las normas de publicación de las principales revistas de investigación química, recomiendan alertar sobre su peligrosidad. Los percloratos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivos y sensibles a los choques mecánicos, por lo que deben ser manipulados con cuidado y en pequeñas cantidades. Debe tenerse especial atención cuando se calientan a vacío¹³⁰.

6.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y EQUIPOS

6.2.1. Determinación de puntos de fusión

Las mediciones del punto de fusión de los compuestos sintetizados se llevaron a cabo en un Electrothermal, modelo IA9100

6.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Los espectros de los precursores, ligandos y complejos se realizaron en los espectrofotómetros infrarrojos IR-FT Nicolet 550 Modelo Magna-IR Spectrometer y ATR-FT Perkin Elmer Spectrum 1. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr y las analizadas por ATR se midieron directamente.

6.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de RMN fueron realizados en disolventes deuterados en los siguientes espectrómetros: Bruker ACF-250 MHz, Bruker DPX-250 de 5,87 T, Varian AMX-300 de 7,04 T y Bruker AMX-500 de 11,74 T.

6.2.4. Espectrometría de masas (EM)

Los espectros de la mayoría de los compuestos sintetizados se realizaron mediante la técnica de FAB⁺ (bombardeo por átomos neutros acelerados) empleando como matriz alcohol *m*-nitrobencílico (mnba), en un espectrómetro Micromass AUTOSPEC. Los espectros de masas de los compuestos poco solubles se obtuvieron por la técnica ESI-TOF (ionización por electrospray con analizador de tiempo de vuelo) en un espectrómetro Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3.

6.2.5. Análisis químico elemental

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron determinados en analizadores modelos Perkin Elmer Instruments Series II 2400 CHNS-O, Carlo Erba EA1108 CHNS-O y Leco CNHS-932.

6.2.6. Análisis térmico diferencial

El estudio térmico realizado a uno de los complejos utilizado como modificador de electrodos se llevó a cabo en un analizador térmico, TA-Instruments Model SDT-2960.

6.2.7. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros UV-Vis realizados a los compuestos, así como la determinación de la relación M-L y la medición de constantes de equilibrio de los complejos obtenidos por esta técnica se llevaron a cabo en un espectrofotómetro GBC Scientific Cintra 6.

6.2.8. Medidas de conductividad

La medida de la relación M-L y de las constantes de equilibrio de algunos de los compuestos fueron realizadas en un conductímetro Orión Modelo 162. El conductímetro se calibró con una disolución de conductividad conocida empleando una célula de conductividad de 1 cm^2 de área (A) y de 1 cm de longitud (l) a temperatura ambiente, utilizándose como disolventes agua para las constantes de equilibrio y etanol para la relación M-L. La concentración de todas las disoluciones sometidas a este último estudio fue 0.01 M.

6.2.9. Métodos potenciométricos

Se determinaron las constantes de equilibrio de algunos complejos por potenciometría directa y por valoraciones potenciométricas, utilizando los potenciómetros: Corning 220 y el de ion selectivo Orion 720-A. Se emplearon electrodos selectivos de plomo y cadmio marca Orion 9682BN y 9648 BNWP respectivamente, además de electrodos metálicos de zinc y plata.

6.2.10. Métodos voltamperométricos

Se llevó a cabo un estudio electroquímico del complejo $[\text{NiL1}]\text{SO}_4$ utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en un potenciostato CV-50W (BAS) y un galvanostato LG-50 (BAS). Se utilizaron electrodos de carbón vítreo (BAS) y de

dióxido de estaño e indio (ITO) como electrodos de trabajo, y como de referencia un electrodo de Ag/AgCl_(s), KCl (BAS).

6.2.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El complejo de [NiL1]SO₄ se aplicó en la modificación de electrodos y la técnica de SEM se utilizó para conocer la morfología de la superficie del electrodo modificado, así como su interacción con un compuesto fenólico clorado y el efecto de éste sobre la película. El equipo utilizado fue un Hitachi S-260011.

6.2.12. Difracción de rayos X

Para la medida de las reflexiones de los cristales obtenidos, el aparato utilizado fue un difractómetro de Rayos X de monocristal, Siemens modelo P4 y un Smart-CCD-1000 BRUKER. Los datos fueron medidos usando la radiación MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) y el sistema XSCAnS, relase 2.31, se corrigieron los efectos de Lorentz y de polarización, pero no de absorción¹³¹. Las estructuras se resolvieron empleando el paquete de programas SHELXTL 5.10 y SHELX 97-2,¹³² por métodos directos con los que se obtuvo la posición de todos los átomos distintos de hidrógeno, y se refinó por el procedimiento de mínimos cuadrados de F2 usando parámetros de desplazamiento anisotrópicos¹³³ para todos los átomos excepto los hidrógenos, que fueron incluidos en sus posiciones calculadas y refinados con un modelo rígido.

Las medidas de las intensidades de las reflexiones se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en la Universidad de Sheffield y en la Unidad de Rayos X (RIAIDT) de la Universidad de Santiago de Compostela.

6.2.13. Espectroscopía de absorción atómica

Se llevaron a cabo estudios de selectividad de los ligandos sintetizados hacia ciertos iones metálicos utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de llama GBC Scientific Modelo 932 AA.

6.2.14. Baño de temperatura controlada

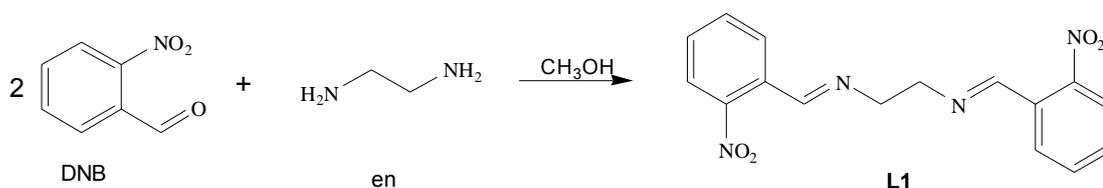
Las mediciones de conductividad y potenciométricas se realizaron a 25°C utilizando un baño de temperatura PolyScience Modelo 9102 Serial G55875 (5 a 200°C).

A continuación se hace una descripción completa de los procedimientos utilizados en el desarrollo experimental de esta tesis.

6.3. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS PRECURSORES

6.3.1. *N,N'*-Bis(2-nitrobenziliden)-1,2-etanodiamina (L1)

La síntesis de **L1** se lleva a cabo según la siguiente reacción



El precursor **L1** se preparó por condensación de 2-nitrobenzaldehído (DNB) y etilendiamina (en) en una relación 2:1, según el siguiente procedimiento: sobre una disolución tibia de 0.04 moles (12.08 g) de 2-nitrobenzaldehído en 80 mL de metanol, se adicionaron 0.08 moles de etilendiamina (2.6 mL de densidad 0.899 g/mL), se agitó durante 15 minutos formándose un sólido amarillo claro que se purificó por recristalización en una mezcla EtOH/H₂O 2:1 obteniéndose la *N,N'*-bis(2-nitrobenziliden)-1,2-etanodiamina. (**L1**).

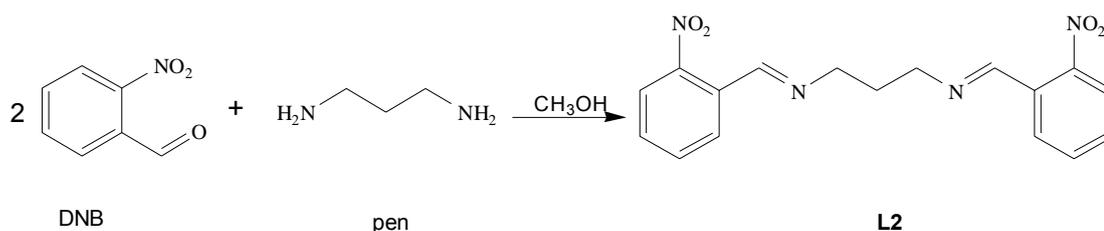
Rdto: 94%. P.f.: 108.80°C. Microanálisis C₁₆H₁₄N₄O₄ % experimental (% teórico): 59.19 (58.90)% C, 3.92 (4.30)% H, 17.30 (17.22)% N.

IR (KBr): $\nu_{\text{CH}_2} = 2916$ y 2851 cm^{-1} , $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1637 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArNO}_2} = 1514 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$.

^1H RMN (CDCl_3): 1.60 (4H, t, CH_2), 7.50 (2H, t, HAr), 7.65 (2H, t, HAr), 7.90 (2H, d, HAr), 8.15 (2H, m, HAr), 8.70 (2H, s, H-C=N) ppm.

6.3.2. *N,N'*-bis(2-nitrobenziliden)-1,2-propanodiamina (L2)

La síntesis de **L2** se lleva a cabo según la siguiente reacción:



El precursor **L2** se preparó a partir de una disolución de 0.04 moles (12.08 g) de 2-nitrobenzaléhdido en 80 mL de metanol, a la que se le adicionaron 0.08 moles de 1,3-propanodiamina (pen) (2.6 mL de densidad 0.886 g/mL); se agitó durante 45 minutos formándose un sólido amarillo claro, que se purificó por recristalización en una mezcla EtOH/ H_2O 2:1, obteniéndose el ligando **L2**.

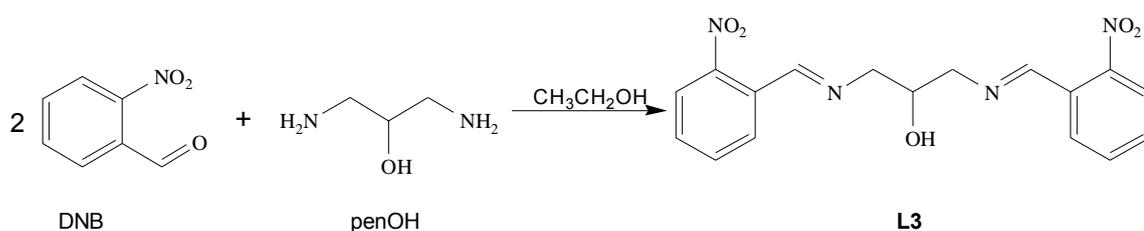
Rdto: 90%. P.f.: 71.20°C . Microanálisis $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ % experimental (% teórico): 59.80 (60.01)% C, 4.90 (4.70)% H, 16.21 (16.40)% N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N}=\text{C}} = 1658 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArNO}_2} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{NO}_2} = 1360 \text{ cm}^{-1}$.

^1H RMN (CDCl_3): 2.20 (2H, m, CH_2), 3.80 (4H, t, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.55 (2H, t, HAr), 7.66 (2H, t, HAr), 7.99 (2H, d, HAr), 8.05 (2H, d, HAr), 8.70 (2H, s, H-C=N) ppm.

6.3.3. *N,N'*-Bis(2-nitrobenziliden)-1,3-diamino-2-propanol (L3)

La reacción de síntesis de **L3** es la siguiente:



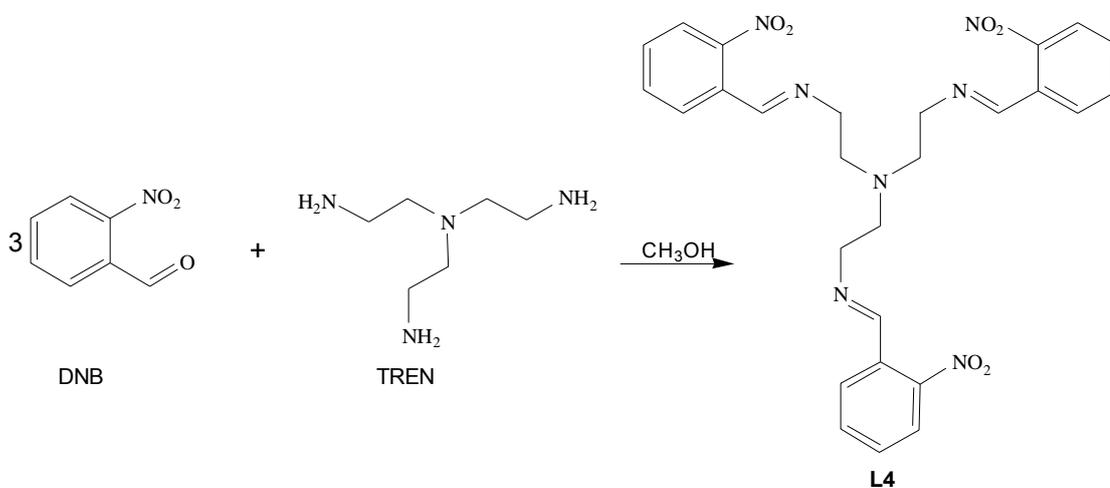
Para la obtención de **L3** se agregan 0.08 moles de (3.61 g) de 1,3-diamino-2-propanol (penOH) a una disolución de 0.04 moles (12.08 g) de 2-nitrobenzaldeído en 80 mL de etanol, se agita durante 25 min, hasta la formación de un sólido amarillo claro, que se purificó por recristalización en una mezcla EtOH/H₂O 2:1 obteniéndose el *N,N'*-bis(2-nitrobenzylidene)-1,3-diamino-2-propanol.

Rdto: 71%. P.f.: 98.52 °C. Microanálisis C₁₇H₁₆N₄O₅ % experimental (% teórico): 57.38 (57.33)% C, 4.49 (4.12)% H, 15.70 (16.39)% N.

IR (KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3366 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N=C}} = 1637 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArNO}_2} = 1529 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{NO}_2} = 1352 \text{ cm}^{-1}$.

6.3.4. Tris-[2-(*N*-2-nitrobenzylidene)aminoetil]amina (L4)

La síntesis de **L4** se lleva a cabo según la siguiente reacción:



Para la síntesis de **L4** se utilizó una disolución de 0.0478 moles (8.3642 g) de 2-nitrobenzaldehído en 30 mL de metanol, a la cual se añadieron 0.0159 moles (2.4 mL) de tris-(2-aminoetil)amina (TREN) al 96%, en relación molar 3:1. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y con agitación hasta conseguir un sólido, que se filtra a vacío, y se purifica mediante recristalización utilizando etanol absoluto como disolvente, obteniéndose el ligando **L4** como un sólido naranja.

Rdto: 70%. P.f.: 84.91°C Microanálisis $C_{27}H_{27}N_7O_6$ % experimental (% teórico): 59.25 (60.12)% C, 4.47 (5.18)% H, 18.21 (18.12)% N.

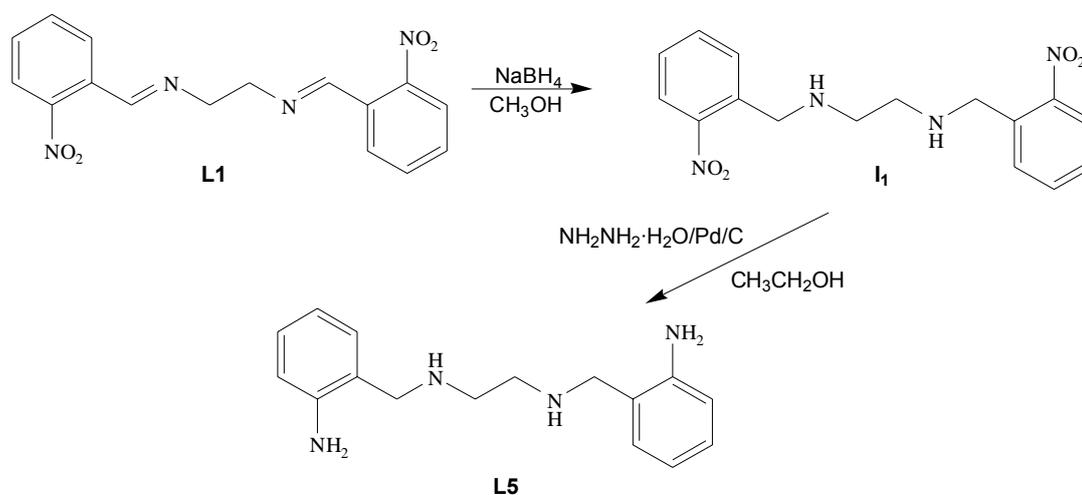
IR (KBr): $\nu_{N=C} = 1628 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ArNO_2} = 1519 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{NO_2} = 1341 \text{ cm}^{-1}$.

^1H RMN (CDCl_3): 3.01 (6H, t CH_2), 3.80 (6H, t, $\text{CH}_2\text{-N}$), 7.50 (3H, t, HAr), 7.60 (3H, t, HAr), 7.97 (3H, d, HAr), 7.99 (3H, d, HAr), 8.60 (3H, s, H-C=N) ppm.

6.4. SÍNTESIS DE LOS MACROLIGANDOS

6.4.1. *N,N'*-Bis(2-aminobencil)-1,2-etanodiamina (**L5**)

La síntesis de **L5** tiene lugar según:



La reacción se realizó en dos etapas mediante la reducción de los grupos imino y nitro presentes en **L1**. En la primera etapa se utilizó borohidruro de sodio para reducir selectivamente el grupo imino, obteniendo el compuesto intermedio *N,N'*-bis(2-nitrobencil)-1,2-etanodiamina (**I₁**). En la segunda etapa, se empleó monohidrato de hidrazina para reducir el grupo nitro y obtener el ligando acíclico **L5**.

- **Primera etapa: Obtención del compuesto I₁.**

La primera reducción se realizó agregando lenta y cuidadosamente a una disolución de 11.78 g de **L1** en 70 mL de metanol, NaBH₄ en exceso; una vez que cesó la efervescencia (desprendimiento de hidrógeno), se llevó la disolución a sequedad en el rotavapor, al residuo se le agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ anhidro y finalmente se eliminó el cloroformo obteniéndose *N,N'*-bis(2-nitrobencil)-1,2-etanodiamina (**I₁**) como un aceite rojizo. Para su purificación, se preparó su hidrocloreuro disolviendo la amina en 75 mL de etanol y acidificando gota a gota con ácido clorhídrico concentrado. La sal se obtuvo como un sólido de color ligeramente crema, que se purificó por recristalización con una mezcla H₂O/EtOH 9:1.

Rdto: 95%. P.f.: 246°C (des.) Microanálisis C₁₆H₂₀N₄O₄Cl₂ % experimental (% teórico): 47.43 (47.75)% C, 5.33 (5.01)% H, 13.99 (13.93)% N.

IR (KBr): ν_{NH} = 3333 cm⁻¹, ν_{CH_2} = 3071 cm⁻¹, $\nu_{\text{NH}_2^+}$ 2908, 2839 cm⁻¹, ν_{AsNO_2} = 1537 cm⁻¹ y ν_{sNO_2} = 1356 cm⁻¹.

- **Segunda etapa: Síntesis de L5**

El macroligando **L5** se obtuvo por reducción de los grupos nitro presentes en **I₁**, utilizando hidrato de hidrazina como agente reductor, en presencia de Pd/C al 10% como catalizador. Se neutralizaron 10.11 g del hidrocloreuro de **I₁** con hidróxido sódico al 20% para liberar la amina y a continuación se añadieron 100 mL de etanol y Pd/C al 10 % en exceso. La mezcla se llevó a reflujo y se

agregaron 24 mL de monohidrato de hidrazina en pequeñas porciones. Se mantuvo el reflujo durante 4 horas, se filtró a temperatura ambiente y se concentró a sequedad. Al residuo se agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. El extracto orgánico se llevó a sequedad en el rotavapor, quedando un aceite rojizo que se recristalizó en etanol caliente obteniéndose *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-etanodiamina (**L5**).

Rdto: 50%. P.f.:80.5°C. Microanálisis C₁₆H₂₂N₄ % experimental (% teórico): 70.99 (70.10)% C, 8.21 (8.20)% H, 20.57 (20.70)% N.

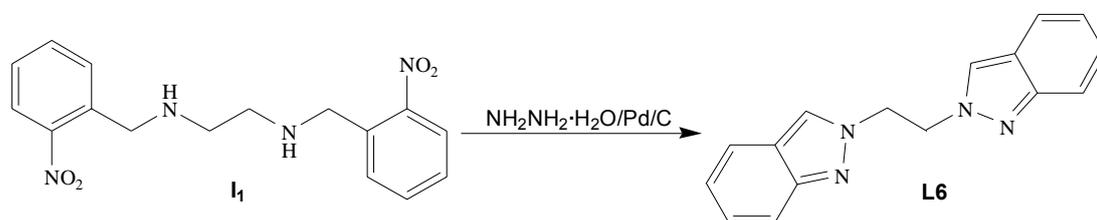
IR (KBr): $\nu_{\text{ArNH}_2} = 3397$ y 3314 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_2} = 2961$, 2835 cm^{-1} , $\nu_{\text{NH}} = 1622$ y 1500 cm^{-1} .

¹H RMN (CDCl₃): 1.45 (2H, s, RNHR), 2.77 (4H, s, CH₂-CH₂), 3.75 (4H, s, Ar-CH₂), 4.60 (4H, c, NH₂Ar), 6.65 (4H, m, ArH), 7.03 (2H, d, ArH), 7.13 (2H, t, ArH) ppm.

FAB⁺ (m/z): 271.4 [**L5** +H]⁺

6.4.2. 2-[2-(2*H*-indazol-2-il)etil]-2*H*-indazol (**L6**)

El ligando bíciclico **L6** se obtuvo por reducción de los grupos nitro presentes en **I₁** utilizando hidrato de hidrazina como agente reductor, en presencia de Pd/C al 10% como catalizador.



A una disolución de 0.08 moles de **I₁** se añadieron 100 mL de etanol, Pd/C al 10 % en exceso y 24 mL en pequeñas porciones de monohidrato de hidrazina. La mezcla se mantuvo en reflujo durante 4 horas, se filtró a temperatura ambiente y se llevó a sequedad. Al residuo se le agregaron 20 mL de agua y se extrajo

con dos porciones de 10 mL de cloroformo. El extracto orgánico se llevó a sequedad en el rotavapor; al residuo se le agregó etanol formándose un sólido amarillo (**L5**), que se separó por filtración. Por evaporación lenta del filtrado se formó un sólido de color crema que se recristalizó en etanol caliente correspondiente a **L6**.

Rdto: 35%. P.f.:180°C. Microanálisis % experimental (% teórico): C₁₆H₁₄N₄, 72.99 (73.19)% C, 5.21 (5.31)% H, 21.57 (21.30)% N.

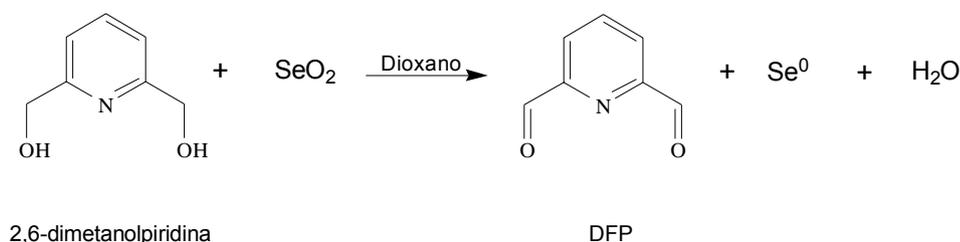
IR (KBr): $\nu_{\text{s C-H Ar}} = 3113 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 3067, 2953 \text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{s-C=N Ar}} = 1622 \text{ cm}^{-1}$

¹H RMN (CDCl₃): 4.99 (4H, t, CH₂-CH₂), 7.28 (2H, t, HAr), 7.29 (2H, t, HAr), 7.30 (2H, d, HAr), 7.38 (2H, d, HAr), 7.44 (2H, s, N-CHAr) ppm.

6.4.3. 3,6,9,12-Tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclotridecafano (**L7**)

El ligando macrocíclico **L7** se sintetizó por modificación del procedimiento descrito por Fenton *et al*^{54,55} mediante la ciclocondensación por “plantilla” entre **L5** y la 2,6-diformilpiridina (DFP).

Esta última se preparó por una reacción de óxido-reducción¹³⁴ entre la 2,6-bis(hidroxi metil)piridina (2 g, 0.0144 mol) y dióxido de selenio activado (1.597 g, 0.0144 mol) utilizando como disolvente dioxano (100 ml) en condiciones anhidras y previamente purificado^{135,136}, de acuerdo a la siguiente reacción:



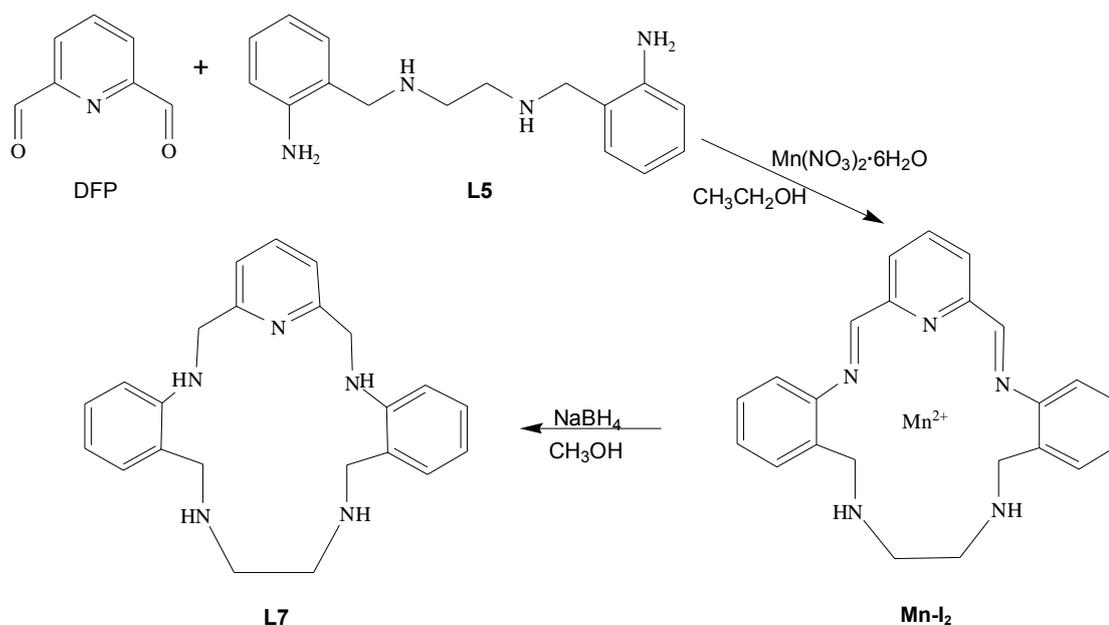
El producto se obtuvo como un sólido de color crema que se identificó como la 2,6-diformilpiridina (DFP).

Rdto: 83%. P.f.: 122-123.5°C. Microanálisis $C_7H_5NO_2$ % experimental (% teórico): 61.24 (62.20)%C, 3.89 (3.70)%H, 10.32 (10.40)%N.

IR (KBr): $\nu_{ArC-H} = 3388\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 2861\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1711$ y $\nu_{ArN=R} = 1583\text{ cm}^{-1}$.

Una vez obtenida la DFP se hizo reaccionar con **L5** para llevar a cabo la síntesis de **L7**. En primer lugar se aisló el complejo intermedio nitrato de 2,6,9,12-tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclotridecafano-2,12-dienomanganeso(II), (**Mn-l₂**) y mediante la reducción de los grupos imino presentes en **Mn-l₂** se obtuvo el ligando reducido **L7** libre de metal.

Las reacciones implicadas en los procesos son las siguientes:



A continuación se describen las dos etapas involucradas en la síntesis de **L7**:

- **Primera etapa: Síntesis del complejo intermedio (Mn-l₂).**

La reacción se llevó a cabo a reflujo y con agitación; en primer lugar, se mezclaron 1.38 g (10.2 mmoles) de DFP disuelta en 150 mL de etanol con 2.92 g (10.2 mmoles) de $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Al iniciarse el reflujo se añadieron 2.48 g (10.2 mmoles) de **L5** y se dejó reaccionar la mezcla durante 30 minutos: A con-

tinuación, se filtró y se purificó por recristalización en etanol caliente obteniéndose el complejo de manganeso como un sólido naranja.

Rdto: 57%. P.f.: 294.8°C (des.). Microanálisis $C_{23}H_{25}N_7O_6Mn$ % experimental (% teórico): 49.99 (50.11)%C, 4.16 (4.52)%H, 17.07 (17.45)%N.

IR (KBr): $\nu_{ArN-H} = 3420\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ArC-H} = 3249\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{RCH=NR} = 1637\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ArN=R} = 1604\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NO_3^-} = 1433$ y 1393 cm^{-1} .

- **Segunda etapa : Obtención de L7**

El ligando **L7** se obtuvo mediante la reducción de los grupos imino presentes en **Mn-I₂** utilizando $NaBH_4$ en etanol como agente reductor. Para ello, se disolvieron 3.21 g de **Mn-I₂** en 270 mL de etanol absoluto a temperatura ambiente, y se añadieron lentamente y con agitación 3.53 g $NaBH_4$. Terminada la efervescencia se redujo el volumen en el rotavapor y posteriormente se añadieron 184 mL de agua y 7.35 g de hidróxido sódico sólido. Una vez disuelto el NaOH, se agregaron 92 mL de cloroformo y la disolución formada se filtró sobre una capa de Hyflosuper cell. El filtrado se extrajo con 4 porciones de 10 mL de cloroformo cada una, las fases orgánicas se juntaron y se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro. Posteriormente se filtró el desecante y el filtrado se llevó a sequedad en el rotavapor, purificándose el producto obtenido por recristalización primero de acetato de etilo y después con etanol, obteniéndose **L7** como un sólido blanco.

Rdto: 57%. P.f.: 189.6 °C. Microanálisis $C_{23}H_{27}N_5$ % experimental (% teórico): 73.54 (73.63)%C, 7.41 (7.90)%H, 19.11 (18.61)%N.

IR (KBr): $\nu_{N-H} = 3398, 3252\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ArC-H} = 3041\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{ArN=R} = 1608\text{ cm}^{-1}$

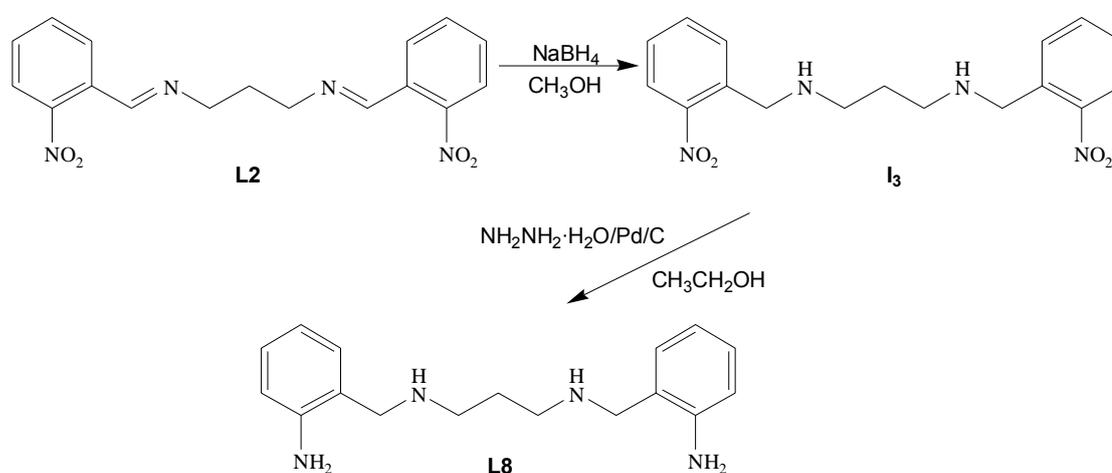
1H RMN ($CDCl_3$): 1.52 (4H, b NH), 2.74 (4H, s, NH-CH₂), 3.88 (4H, s, ArCH₂N), 4.44 (4H, s, pyr-CH₂-NH₂), 6.66 (2H, d, H Ar), 6.71 (2H, t, H Ar), 7.05 (2H, d, H Ar), 7.20 (2H, t, H Ar), 7.21 (2H, t, PyrH), 7.63 (H, t, PyrH) ppm.

FAB⁺ (m/z): 374 [**L7** + H]⁺.

La primera etapa fue determinante ya que se aisló y caracterizó un compuesto nuevo; el **Mn-I₂**, se mejoraron las condiciones de reacción, lo cual se vio reflejado en un mayor rendimiento y pureza del producto final (**L7**), logrando modificar sustancialmente el procedimiento descrito en la bibliografía^{54,55}.

6.4.4. *N,N'*-Bis(2-aminobencil)-1,3-propanodiamina (**L8**)

El ligando acíclico **L8** se obtuvo a partir de la reducción de los grupos imino y nitro presentes en el precursor **L2**.



- **Primera etapa: Obtención del compuesto intermedio I₃**

La primera reducción se llevó a cabo agregando lenta y cuidadosamente NaBH₄ en exceso a una disolución de 7.47 g de **L2** en 40 mL de metanol; una vez que cesó la efervescencia, la disolución se llevó a sequedad en el rotavapor, al residuo se le agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y finalmente se eliminó el cloroformo obteniéndose la amina, *N,N'*-bis(2-nitrobenzyl)-1,3-propanodiamina (**I₃**), como un aceite amarillento. Para su purificación, se preparó su hidrocloreto, disolviendo el aceite en 40 mL de etanol y acidificando gota a gota con HCl concentrado. La sal se obtuvo como un sólido blanco, que se purificó por recristalización con una mezcla EtOH/H₂O 19:1.

Rdto: 70%. P.f.: 219.5.°C (des.). Microanálisis $C_{17}H_{22}N_4O_4Cl_2$ % experimental (% teórico): 49.02 (48.93)% C, 4.80 (5.31)% H, 13.60 (13.43)% N.

IR (KBr): $\nu_{NH} = 3485, 3430 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 3100 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NH_2^+} = 2947, 2679, 2569 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{AsNO_2} = 1519 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{sNO_2} = 1341 \text{ cm}^{-1}$.

1H RMN (D_2O): 2.4 (2H, m, CH_2-CH_2), 3.4 (4H, t, CH_2-NH), 4.7 (4H, s, HN), 4.9 (4H, s, $ArCH_2-NH$), 7.9 (4H, t, HAr), 8.4 (4H, d, H Ar), ppm.

- **Segunda etapa: Obtención de L8**

La obtención de **L8** se llevó a cabo por reducción de los grupos nitro presentes en **I3**, utilizando hidrazina monohidratada como agente reductor en presencia de Pd/C al 10% como catalizador. Se disolvieron 4.02 g del hidrocloreto de **I3** en la mínima cantidad de agua, posteriormente se neutralizó con NaOH para obtener la amina libre: A continuación, la amina se extrajo con cloroformo y la fase orgánica se concentró en el rotavapor obteniéndose un aceite amarillo al que se le añadieron 50 mL de etanol y Pd/C al 10 % en exceso. La mezcla se llevó a reflujo y se agregaron lentamente y en pequeñas porciones 12 mL de monohidrato de hidrazina; el reflujo se mantuvo durante dos horas. El producto de reacción se filtró a temperatura ambiente y se llevó a sequedad; posteriormente se agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. El extracto orgánico se llevó a sequedad en el rotavapor, obteniéndose **L8** como un aceite rojizo.

Rdto: 73% (crudo de reacción). Microanálisis $C_{17}H_{26}N_4$ % experimental (% teórico): 71.32 (71.81)% C, 20.00 (19.71)% H, 8.10 (8.42)% N.

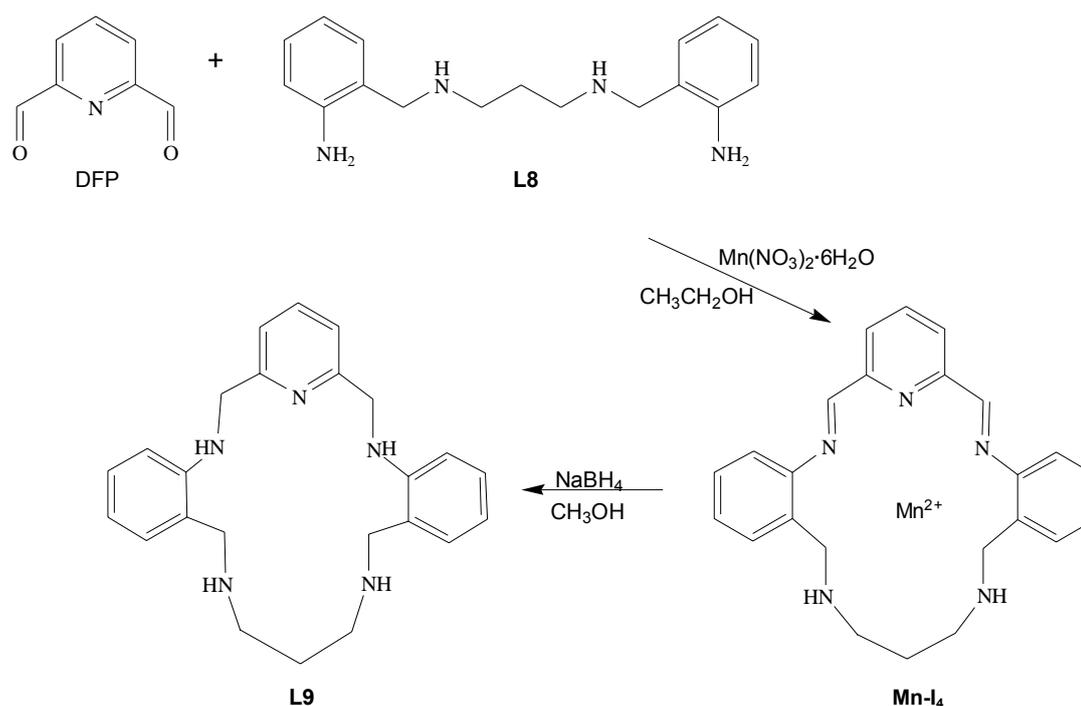
IR (KBr): $\nu_{ArNH_2} = 3420$ y 3314 cm^{-1} , $\nu_{CH_2} = 2926, 2832 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NH} = 1618 \text{ cm}^{-1}$.

1H RMN) ($CDCl_3$): 2.7 (2H, s, RNHR), 1.8 (2H, s, CH_2), 2.5 (4H, s, CH_2-CH_2), 2.7 (4H, s, $ArCH_2$), 3.8 (6H, s, NH, NH_2), 6.6 (4H, m HAr), 7.0 (2H, d, HAr), 7.2 (2H, d, HAr) ppm.

6.4.5. 3,6,10,13-Tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclodeca- cafano (L9)

El ligando macrocíclico **L9** se obtuvo mediante la ciclocondensación por “plantilla” entre **L8** y la 2,6-diformilpiridina, utilizando Mn(II) como agente de ciclación, obteniéndose primeramente el complejo intermedio nitrato de 3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclodeca-2,13-dienomanganeso(II) (**Mn-I₄**) y mediante la reducción de los grupos imino presentes en **Mn-I₄** se obtuvo el ligando reducido **L9** libre de metal.

A continuación se muestra el proceso global de la síntesis de **L9**:



- **Primera etapa: Obtención del complejo intermedio Mn-I₄**

A una disolución de 0.95 g (7 mmoles) de DFP en 103 mL de una mezcla 60/40 etanol/THF se agregaron 1.93 g (7 mmoles) de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la mezcla se calentó a reflujo durante 30 minutos y posteriormente se agregaron 1.83 g (7 mmoles) de **L8** continuando el reflujo durante 45 minutos más. El producto

se obtuvo como un líquido naranja cuyos datos de espectroscopia IR ponen de manifiesto que ha tenido lugar la condensación de base de Schiff.

Espectro IR-ATR: $\nu_{\text{N-H}} = 3328 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 2965 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{RCH=NR}} = 1644 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3} = 1312, 1080, 1030, 814 \text{ cm}^{-1}$.

- **Segunda etapa: Obtención de L9**

El compuesto **L9** se obtuvo añadiendo lentamente NaBH_4 en exceso a 3.5 g de Mn-14 disueltos en etanol absoluto (290 mL); terminada la efervescencia se llevó la disolución al rotavapor para reducir su volumen y posteriormente se añadieron 184 mL de H_2O y 7.35 g de NaOH sólido; una vez disuelto el NaOH se agregaron 92 mL de cloroformo. La disolución formada se filtró sobre una capa de Hyflosuper cell y el filtrado se extrajo con 4 porciones de 10 mL de cloroformo cada una. Las fases orgánicas se juntaron y se secaron con MgSO_4 anhidro, posteriormente se filtró para retirar el exceso de MgSO_4 , llevando el filtrado a sequedad en el rotavapor. Finalmente se purificó el producto en primer lugar con acetato de etilo y después con etanol, obteniéndose un sólido amarillo.

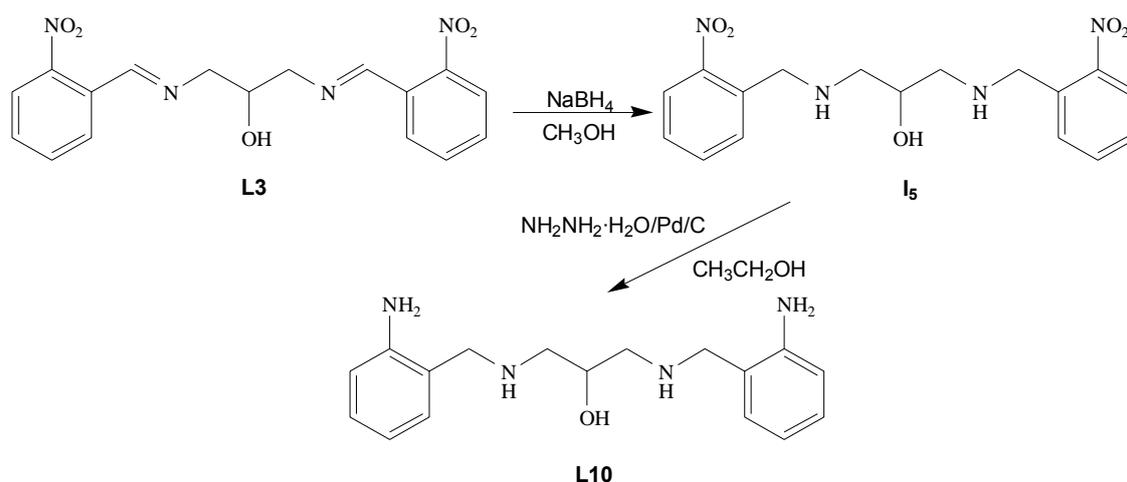
Rdto: 46%. P.des.: 123.5°C Microanálisis $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_5$ % experimental (% teórico): 73.10 (74.41)%C, 7.41 (7.52)%H, 17.53 (18.11)%N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3329 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 3062 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{ArN=R}} = 1602 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-TOF (m/z): 386 [**L9** - 2H]⁺.

6.4.6. *N,N'*-Bis(2-aminobencil)-1,3-diamino-2-propanol (**L10**)

El ligando acíclico **L10** se obtuvo por reducción de los grupos imino y nitro presentes en el ligando precursor **L3**, según se muestra en el siguiente esquema:



- **Primera etapa: Obtención del intermediario I₅**

La primera reducción se llevó a cabo agregando lenta y cuidadosamente a una disolución de 3 g de **L3** en 15 mL de metanol, NaBH₄ en exceso; una vez que cesó la efervescencia, se llevó la disolución a sequedad en el rotavapor y al residuo se le agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y finalmente se eliminó el cloroformo obteniéndose el *N,N'*-bis(2-nitrobenzyl)-1,3-diamino-2-propanol (**I₅**) como un aceite rojizo. Para su purificación se preparó su hidrocloreuro, disolviendo el aceite en 15 mL de etanol y acidificando gota a gota con HCl concentrado. La sal se purificó por recristalización con una mezcla EtOH/H₂O 19:1 obteniéndose como un sólido blanco.

Rdto: 47%. P.des.: 221.0°C Microanálisis C₁₇H₂₂N₄O₅Cl₂ % experimental (% teórico): 47.44 (47.12) %C, 4.65 (5.12)% H, 13.54 (12.93)% N.

IR (KBr): $\nu_{\text{OH}} = 3484 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NH}_2^+} = 2961, 2677, 2568 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{AsNO}_2} = 1519 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{sNO}_2} = 1341 \text{ cm}^{-1}$.

- **Segunda etapa: Obtención de L10**

El ligando **L10** se obtuvo por reducción de los grupos nitro presentes en **I₅**, utilizando monohidrato de hidrazina como agente reductor en presencia de Pd/C al

10% como catalizador. Se neutralizaron 3 g del hidrocloreuro de **I₅** con NaOH para obtener la amina libre; a continuación se añadieron 30 mL de etanol y Pd/C al 10 % en exceso; la mezcla se llevó a reflujo y se añadieron en pequeñas porciones 12 mL de monohidrato de hidracina. Se mantuvo el reflujo durante 6 horas y el producto obtenido se filtró a temperatura ambiente y se concentró a sequedad. Al residuo se le agregaron 20 mL de agua y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo y el extracto orgánico se llevó a sequedad en el rotavapor obteniéndose un aceite rojizo.

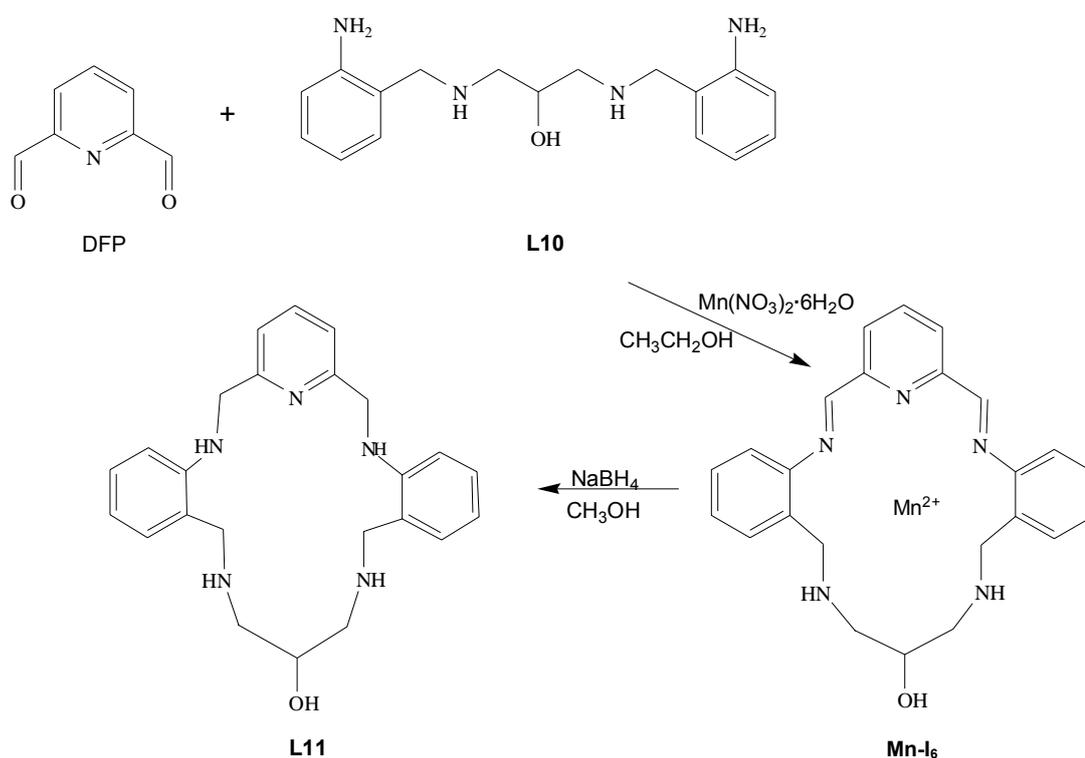
Rdto: 72% en crudo. Microanálisis C₁₇H₂₆N₄O % experimental (% teórico): 67.76 (67.50)% C, 7.86 (8.67)% H, 18.60 (18.53)% N.

IR (KBr): ν_{OH} , ν_{ArNH_2} = 3350 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-HAr}}$ = 2970 cm⁻¹, ν_{CH_2} = 2893, 2845 cm⁻¹, ν_{NH} = 1620 cm⁻¹.

6.4.7. 8-Hidroxi-3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciotetradecafano (L11)

El ligando **L11** se obtuvo mediante la ciclocondensación por “plantilla” entre **L10** y la 2,6-diformilpiridina utilizando Mn(II) como agente de ciclación, se obtuvo primeramente el complejo intermedio nitrato de 8-hidroxi-3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciotetradecafano-2,13- dienomanganeso(II) (**Mn-I₆**) y mediante la reducción de los grupos imino presentes en **Mn-I₆** se obtuvo el ligando reducido (**L11**) libre de metal.

El esquema de síntesis del proceso es el siguiente:



Las etapas de síntesis se describen a continuación.

- **Primera etapa: Obtención del complejo intermedio Mn-l₆**

La reacción se llevó a cabo a reflujo y con agitación. En primer lugar, la 2,6-diformilpiridina (2.5 mmoles, 0.3378 g) disuelta en etanol (40 mL) se mezcló con 0.447 g de $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Una vez iniciado el reflujo, se añadió **L10** (2.5 mmoles, 0.75 g) y se dejó reaccionar durante una hora: A continuación, se filtró y se purificó por recristalización en etanol caliente obteniéndose **Mn-l₆** como un sólido amarillo.

Rdto: 45%. Microanálisis $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}_7\text{Mn}$ % experimental (% teórico): 50.92 (49.47), C, 4.94 (5.02) %H, 16.12 (16.80)%N.

IR (KBr): $\nu_{\text{ArO-H}} = 3332 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC-H}} = 2919 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1304, 1257, 1155, 856, 751 \text{ cm}^{-1}$.

- **Segunda etapa: Obtención de L11**

El macrociclo **L11** se obtuvo a partir de la reducción de los grupos imino presentes en **Mn-I₆** utilizando NaBH₄ en MeOH como agente reductor, siguiendo el siguiente procedimiento.

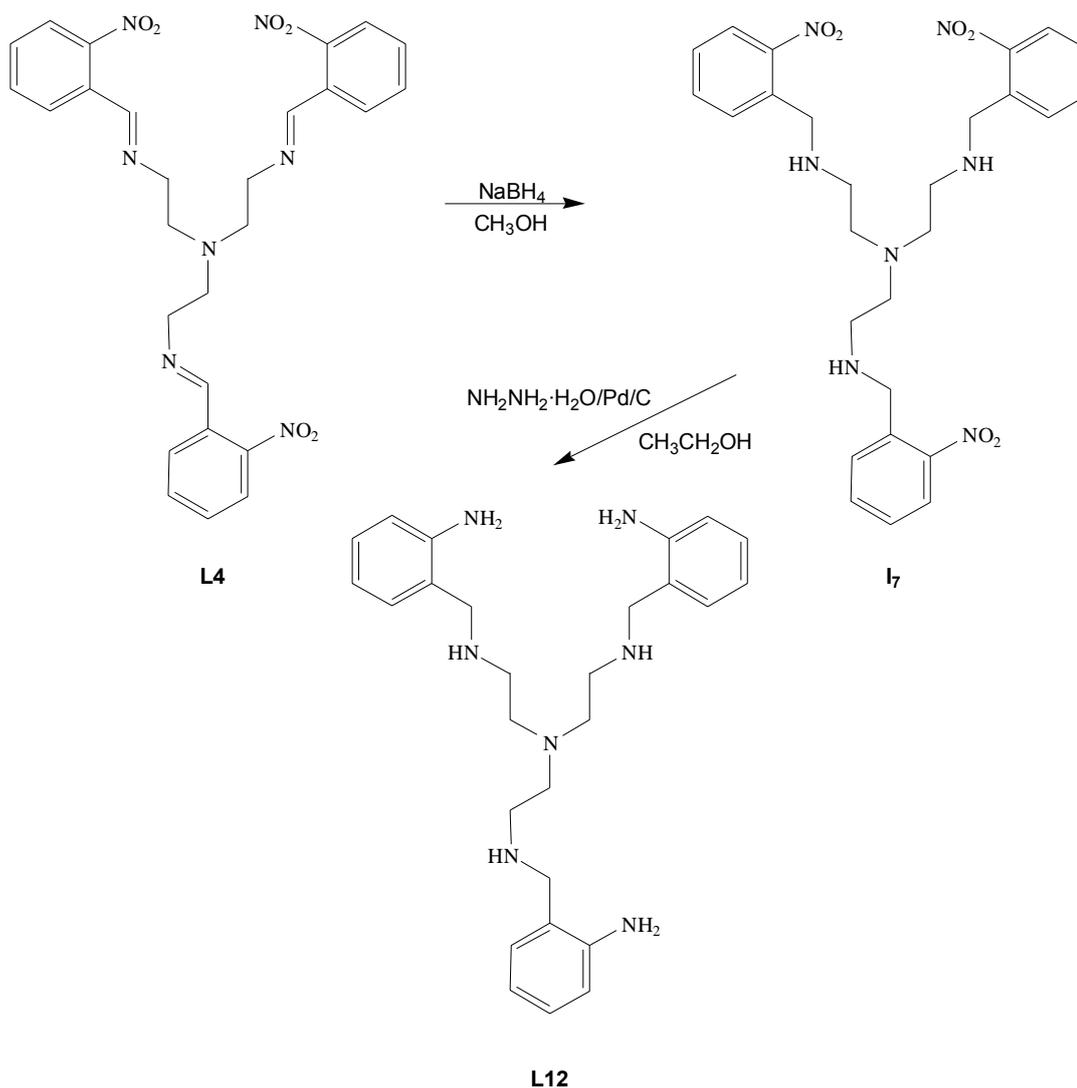
Se disolvieron 0.15 g (0.283 mmoles) de **Mn-I₆** en 20 mL de MeOH y se añadió lentamente NaBH₄ en exceso; una vez que cesó la efervescencia, se añadieron 10 mL de H₂O y 0.2264 g de NaOH. Una vez que se disolvió el NaOH, se agregaron 5 mL de cloroformo y la disolución formada se filtró sobre una capa de Hyflosuper cell. El filtrado se secó con MgSO₄ anhidro, posteriormente se llevó a sequedad en el rotavapor y el residuo se purificó con acetato de etilo obteniéndose **L11** como un sólido amarillo.

Rdto: 35%. P.desc: 129°C. Microanálisis C₂₄H₂₉N₅O % experimental (% teórico): 69.99 (71.40)%C, 6.26 (7.24)%H, 17.07 (17.36)%N.

IR-ATR: $\nu_{\text{ArO-H}} = 3332 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$.

6.4.8. Tris-[2-(2-aminobencil)aminoetil]amina (L12)

El ligando acíclico **L12** se obtuvo a partir de la reducción de los grupos imino y nitro presentes en el ligando precursor **L4**. La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, obteniéndose el intermediario **I₇** en la primera y en la segunda a **L12** mediante la reducción con NH₂NH₂·H₂O de acuerdo al siguiente esquema:



- **Primera etapa: Obtención del intermediario tris-[2-(2-nitrobenzil)aminoetil]amina (I₇)**

La primera reducción se realizó agregando lenta y cuidadosamente a una disolución de 7.47 g de **L4** en 40 mL de metanol, NaBH₄ en exceso; una vez que cesó la efervescencia, se llevó a sequedad la disolución en el rotavapor y se extrajo con 20 mL de agua y dos porciones de 10 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro y finalmente se eliminó el cloroformo obteniéndose el compuesto tris-[2-(2-nitrobenzil)aminoetil]amina (**I₇**) como un aceite rojizo. Para su purificación se preparó su hidrocloreuro, disolviendo el aceite en 40 mL de etanol y acidificando gota a gota con HCl concentrado. La

sal se obtuvo como un sólido blanco que se purificó por recristalización con una mezcla de EtOH/H₂O 19:1.

Rdto: 79%. P.f.: 233.0° C. Microanálisis C₂₇H₃₇N₇O₆Cl₄ % experimental (% teórico): 47.27 (46.50)% C, 5.23 (5.35)% H, 14.81 (14.06)% N.

IR (KBr): ν_{NH} = 3418 cm⁻¹, $\nu_{\text{NH}_2^+}$ = 2952, 2728, 2626 cm⁻¹, ν_{AsNO_2} = 1521 cm⁻¹, ν_{sNO_2} = 1340 cm⁻¹.

- **Segunda etapa: Obtención de L12**

Para la obtención de **L12** se neutralizaron 5.8 g del hidrocloreto de **I7** con NaOH para obtener la amina libre como un aceite, el cual se disolvió en 150 mL de etanol y se le añadieron 0.12 g del catalizador Pd/C. La mezcla se llevó a reflujo con agitación y se agregaron 12 mL de monohidrato de hidrazina lentamente, manteniéndose el reflujo durante cuatro horas. Posteriormente se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtró para separar el catalizador, se redujo el filtrado a 10 mL, se agregaron 20 mL de H₂O y se extrajo con dos porciones de 10 mL de cloroformo; el extracto orgánico se secó con MgSO₄ anhidro y el cloroformo se evaporó en el rotavapor obteniéndose **L12** como un aceite rojizo.

Rdto: 55% en crudo. Microanálisis C₂₇H₃₉N₇ % experimental (% teórico): 70.70 (70.28)%C, 7.46 (8.45)% H, 21.46 (21.21)% N.

IR (KBr): ν_{ArNH_2} = 3344 cm⁻¹ y 3219 cm⁻¹, ν_{CH_2} = 2947, 2835 cm⁻¹, ν_{NH} = 1616 cm⁻¹.

Se llevaron a cabo reacciones de identificación de los grupos funcionales amino y alcohol para complementar la caracterización de algunos de los ligandos y descartar la posible presencia de material de partida. A continuación se describen las pruebas utilizadas.

- **Identificación de aminas**

Para la identificación de aminas se utilizó la prueba de disulfuro de carbono con nitrato de plata(I), para la cual se hace reaccionar una disolución del compuesto de interés en etanol con disulfuro de carbono en relación 1:1; si dicho compuesto contiene grupos amino primarios, se formará el compuesto ditiocarbamato correspondiente (enlace nitrógeno-azufre) al evaporarse el CS₂, de acuerdo a la siguiente reacción.

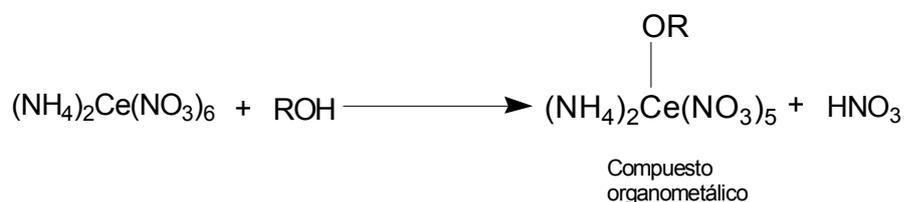


Al añadir al medio unas gotas de AgNO₃ al 1% en ácido nítrico la formación de un precipitado negro de Ag₂S confirma la presencia de los grupos amino. Se utilizó una amina como testigo¹³⁷.

- **Identificación de alcoholes**

Para detectar la presencia de grupos hidroxilo se utilizó la prueba con nitrato de cerio(IV) y amonio. Este compuesto es de color amarillo y al ponerse en contacto con un alcohol forma un compuesto organometálico de color rojo¹³⁷.

La reacción ocurre como se muestra en el siguiente esquema.



6.5. REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Las reacciones de formación de complejos se llevaron a cabo de forma directa en una relación 1.1 entre una disolución del ligando correspondiente y una sal

de cada uno de los iones metálicos a temperatura ambiente, excepto los de **L1** que se realizaron a reflujo, de acuerdo con el siguiente esquema general de reacción:



siendo:

$L = \mathbf{L1-L12}$, $M = \text{Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I)}$.

6.5.1. Reacciones de formación de complejos del ligando precursor **L1**

A una disolución de 1 mmol (0.3226 g) del ligando acíclico **L1** en 50 mL de acetonitrilo se añadió lentamente una disolución (1 mmol) de los sulfatos de los iones Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II). Las mezclas de reacción se calentaron a reflujo durante dos horas, se enfriaron a temperatura ambiente y se filtraron. Los sólidos obtenidos se purificaron por recristalización con etanol caliente y se caracterizaron por análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo.

Complejo **[NiL1]SO₄·H₂O** (sólido azul):

Rdto: 53%. P.desc >300°C. Microanálisis C₁₆H₁₄N₄NiO₈S·H₂O % experimental (% teórico): 38.31 (38.49)%C, 2.70 (3.23) %H, 10.90 (11.22) %N.

IR (KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3350 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1696 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1389, 1511 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_4} = 1087 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo **[CoL1]SO₄·H₂O** (sólido rosa):

Rdto: 48%. P.desc >300°C. Microanálisis C₁₆H₁₄N₄CoO₈S·H₂O % experimental (% teórico): 39.30 (38.49)% C, 2.90 (3.23)%H, 11.19 (11.22)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3480 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1632 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_2} = 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_4} = 1125 \text{ cm}^{-1}$.

6.5.2. Reacciones de formación de complejos de los macroligandos L5, L6 y L7

Estos ligandos tienen en común, que la cadena alquílica presente en su estructura, consta de dos metilenos unidos cada uno de ellos a un grupo amino secundario en el caso de **L5** y **L7**. Por otro lado, el macrociclo **L7** contiene como unidad de cabeza a la piridina.

- **Reacciones de formación de complejos del ligando L5**

A una disolución de 0.1185 mmol (0.032 g) del ligando **L5** en 5 mL de etanol se añadió lentamente una disolución (0.1 mmol) de las correspondientes sales metálicas de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I) y se agitaron a temperatura ambiente durante 30 minutos. Los sólidos obtenidos en todos los casos se filtraron y se purificaron por recristalización con etanol caliente. Los complejos se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de infrarrojo, de resonancia magnética nuclear y de masas; además, en el caso en el que se aislaron cristales adecuados, por difracción de rayos X de monocristal.

Complejo [CuL5](NO₃)₂ (sólido azul intenso):

Rdto: 95%. Microanálisis C₁₆H₂₂CuN₆O₆ % experimental (% teórico): 42.01 (41.92)% C, 4.93 (4.84)%H, 18.15 (18.30) %N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3266, 3195 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1381, 1334, 1094, 851, 765 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-TOF (m/z): 332 [CuL5-2H]⁺.

Complejo [NiL5](NO₃)₂ (sólido morado):

Rdto: 90%. Microanálisis C₁₆H₂₂N₆NiO₆ % experimental (% teórico): 41.86 (42.42)%C, 4.81 (4.89) %H, 18.28 (18.44) %N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3311, 3260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1308, 1088, 1034, 852, 819 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-TOF (m/z): 327 [NiL5-2H]⁺.

Complejo [ZnL5](ClO₄)₂·H₂O (sólido crema):

Rdto: 93%. Microanálisis C₁₆H₂₂N₄ZnO₈Cl₂·H₂O % experimental (% teórico): 34.41 (34.77)%C, 4.62 (4.38) %H, 10.23 (10.14)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}}$, 3440 cm⁻¹ $\nu_{\text{N-H}}$ 3333, 3295 cm⁻¹, $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ = 1091, 624 cm⁻¹.

ESI-TOF (m/z): 433 [Zn L5+ClO₄-H]⁺

Complejo [CdL5](NO₃)₂ (sólido crema):

Rdto: 75%. Microanálisis C₁₆H₂₂N₆CdO₆ % experimental (% teórico): 38.20 (37.92) %C, 4.38 (4.30)%H, 16.43 (16.58)% N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}}$ = 3430, 3293 cm⁻¹, $\nu_{\text{NO}_3^-}$ = 1384, 1272, 1037, 843, 820 cm⁻¹.

Complejo [PbL5](NO₃)₂ (sólido blanco):

Rdto: 90%. Microanálisis C₁₆H₂₂N₆PbO₆ % experimental (% teórico): 31.40 (31.94) %C, 3.62 (3.69) %H, 13.83 (13.97)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}}$ = 3350, 3264 cm⁻¹, $\nu_{\text{NO}_3^-}$ = 1330, 1052, 825, 752 cm⁻¹.

Complejo [PbL5](ClO₄)₂ (sólido blanco):

Rdto: 76%. Microanálisis C₁₆H₂₂N₄PbO₈Cl₂ % experimental (% teórico): 28.02 (28.41) %C, 3.27 (3.28) %H, 8.12 (8.28)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}}$ = 3324, 3277 cm⁻¹, $\nu_{\text{NO}_3^-}$ = 1085, 623 cm⁻¹.

ESI-TOF (m/z): 477 [PbL5-H]⁺.

Complejo [AgL5]ClO₄ (sólido crema):

Rdto: 89%. Microanálisis C₁₆H₂₂N₄AgO₄Cl % experimental (% teórico): 40.11 (40.23)%C, 4.82 (4.74) %H, 11.81 (11.73)% N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3413, 3333 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1091, 635 \text{ cm}^{-1}$

- **Reacciones de formación de complejos del ligando L6**

A una disolución de 0.1185 mmoles (0.0315 g) del ligando **L6** en 5 mL de etanol se le añadió lentamente una disolución (0.1 mmol) de diferentes sales (NO_3 , SO_4^{2-} , ClO_4^- , Cl^-) de los iones Ni(II) y Cu(II). La mezcla se agitó primeramente a temperatura ambiente durante dos horas y al no observarse cambio aparente se procedió a llevarla a cabo a reflujo durante dos horas. Se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó el disolvente en el rotavapor, observándose en algunos casos la formación de cristales que se identificaron como **L6**. Los experimentos se repitieron utilizando acetonitrilo y los resultados fueron similares a los obtenidos en etanol.

- **Reacciones de formación de complejos del ligando L7**

Se mezclaron en relación equimolar una disolución de 4 mL de **L7** (0.1 mmol, 0.0373 g) en etanol con la correspondiente sal metálica de los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), y Ag(I), se agitaron a temperatura ambiente durante 30 minutos, se filtraron y los sólidos obtenidos se purificaron por recristalización con etanol caliente. Los correspondientes complejos de **L7** se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y de masas.

Complejo $[\text{CuL7}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (sólido verde intenso):

Rdto: 94%. Microanálisis $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{CuN}_7\text{O}_7$ % experimental (% teórico): 49.43 (49.46)%C, 5.50 (5.48)%H, 16.49 (16.15)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3150 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{O-H}} = 3150 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1612 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1359, 1333, 826, 740 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [CuL7](ClO₄)₂ (sólido verde):

Rdto: 89%. Microanálisis C₂₃H₂₇CuN₅O₈Cl₂ % experimental (% teórico): 43.58 (43.44)%C, 4.64 (4.28)%H, 11.06 (11.01)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3262, 3251 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1090, 622 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [NiL7](NO₃)₂·CH₃CH₂OH (sólido morado):

Rdto: 88%. Microanálisis C₂₅H₃₃NiN₇O₇ % experimental (% teórico): 49.43 (49.86)%C, 5.50 (5.52)%H, 16.49 (16.28)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3278, 3230 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{O-H}} = 3230 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1605 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1388, 1322, 839, 732 \text{ cm}^{-1}$.

FAB⁺ (m/z): 430 [Ni L7-H]⁺.

Complejo [ZnL7](ClO₄)₂ (sólido blanco):

Rdto: 96%. Microanálisis C₂₃H₂₇N₅O₈Cl₂Zn % experimental (% teórico): 43.54 (43.31)% C, 3.72 (4.27)% H, 10.47 (10.98) % N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3290, 3250 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC=C}} = 1497, 1460 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1094 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [CdL7](NO₃)₂·CH₃CH₂OH (sólido crema):

Rdto: 71%. Microanálisis C₂₅H₃₃CdN₇O₇ % experimental (% teórico): 45.40 (45.77)%C, 4.78 (5.07)%H, 14.36 (14.95)%N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3254 \text{ y } 3235 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{O-H}} = 3235 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1603 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1387, 1324, 1287, 828, 736 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [PbL7](NO₃)₂ (sólido blanco):

Rdto: 77%. Microanálisis C₂₃H₂₇N₇O₆Pb % experimental (% teórico): 39.40 (39.20)%C, 3.10 (3.86)%H, 13.76 (13.91)%N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3283, 3215 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC=C}} = 1504, 1460 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1372, 1342, 1035, 740, 710 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [AgL7]ClO₄ (sólido crema):

Rdto 98.01%. Microanálisis C₂₃H₂₇N₅O₄ClAg % experimental (% teórico): 47.60 (47.56) % C, 4.01 (4.69)% H, 11.89 (12.06) % N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3341, 3288 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC=C}} = 1505, 1457 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4} = 1070 \text{ cm}^{-1}$.

6.5.3. Reacciones de formación de complejos de los macroligandos L8 y L9

Los ligandos **L8** y **L9** tienen en común en su estructura una cadena de tres grupos metileno cuyos extremos están unidos a un grupo amino secundario. Además, **L9** es un ciclo derivado de la piridina.

Las reacciones de formación de complejos se llevaron a cabo, tanto para **L8** como para **L9**, mezclando 0.1 mmol del ligando correspondiente [(**L8**, 0.284 g), (**L9** (0.0387 g)] en 4 mL de etanol, con 0.1 mmol de cada una de las sales de los metales en estudio. Las disoluciones se agitaron durante 2 horas a temperatura ambiente logrando aislar solamente los complejos de **L9** con Cu(II), Ni(II).

Los compuestos se caracterizaron por análisis elemental y espectrometría de IR, presentándose a continuación el resumen de los datos de los análisis:

Complejo [CuL9](ClO₄)₂ (sólido verde claro):

Rdto. 29%. Microanálisis C₂₄H₂₉N₅O₈Cl₂Cu % experimental (% teórico): 44.10 (44.35)%C, 4.22 (4.50)%H, 11.04 (10.77)%N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3323, 3256 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC=C}} = 1501, 1460 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4} = 1087, 625 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [NiL9](NO₃)₂ (sólido morado):

Rdto 23%. Microanálisis C₂₄H₂₉N₇O₈Ni % experimental (% teórico): 50.48 (50.55)%C, 4.32 (5.13)%H, 17.08 (17.19)%N.

IR (KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3150 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArN=R}} = 1617 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ArC=C}} = 1466 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3} = 1364, 1322, 1047, 865, 825 \text{ cm}^{-1}$.

6.5.4. Reacciones de formación de complejos de los macroligandos L10 y L11

Los ligandos **L10** y **L11** tienen en su estructura una cadena trimetilénica con un grupo hidroxilo en el carbono central cuyos extremos están unidos a un grupo amino secundario; adicionalmente, el ligando **L11** tiene como unidad de cabeza a la piridina.

Las reacciones de formación de complejos se llevaron a cabo, mezclando 0.1 mmol del ligando correspondiente [(**L10**, 0.034 g), (**L11**, 0.0402 g)] en 4 mL de etanol, con 0.1 mmol de una sal de los metales en estudio; las mezclas de reacción se agitaron durante 30 minutos a temperatura ambiente y seguidamente se filtraron, aislándose los complejos de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) con **L10** como sólidos de diferentes colores, que se purificaron por recristalización en etanol. Los complejos con **L11** no se aislaron en estas condiciones. Posteriormente, los compuestos obtenidos se caracterizaron por análisis elemental y espectrometría de infrarrojo.

Complejo [CuL10](NO₃)₂ (sólido azul):

Rdto: 65%. Microanálisis C₁₇H₂₄CuN₆O₇ % experimental (% teórico): 42.69 (41.85)%C, 5.38 (4.96)%H, 17.96 (17.22) %N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} = 3249, 3157 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1388, 1309, 1038, 1004, 867, 826 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [NiL10](ClO₄)₂ (sólido azul claro):

Rdto: 60%. Microanálisis C₁₇H₂₄N₄NiO₉Cl₂ % experimental (% teórico): 36.54 (36.59) %C, 4.42 (4.34) %H, 10.70 (10.04) %N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3427 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} = 3323, 3254 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1088, 1035, 877 \text{ cm}^{-1}$

Complejo [ZnL10](NO₃)₂ (sólido crema):

Rdto: 66%. Microanálisis C₁₇H₂₄N₆ZnO₇ % experimental (% teórico): 40.91 (41.69)%C, 5.09 (4.94)%H, 17.60 (17.16)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3445 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} = 3285, 3165 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1415, 1322, 1032, 1012, 825 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [CdL10](NO₃)₂ (sólido crema):

Rdto: 65% Microanálisis C₁₇H₂₄N₆CdO₇ % experimental (% teórico): 38.82 (38.04)%C, 4.45 (4.51)%H, 15.18 (15.66)% N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3440 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} = 3311, 3274 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1411, 1316, 820 \text{ cm}^{-1}$

Complejo [PbL10](NO₃)₂ (sólido blanco):

Rdto: 74%. Microanálisis C₁₇H₂₄N₆PbO₇ % experimental (% teórico): 31.96 (32.01)%C, 3.64 (3.83)%H, 13.12 (13.30)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3440 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} = 3373, 3346 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1381, 1334, 825 \text{ cm}^{-1}$.

Complejo [AgL10]ClO₄ (sólido café):

Rdto: 23%. Microanálisis C₁₇H₂₄N₄AgO₅Cl % experimental (% teórico): 40.96 (40.22)%C, 3.94 (4.76)%H, 11.12 (11.03)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{O-H}} = 3425 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} = 3425 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1098, 624 \text{ cm}^{-1}$.

6.5.5. Reacciones de formación de complejos del macroligando L12

El ligando **L12** contiene en su estructura tres cadenas de etileno que se unen a un nitrógeno de una amina terciaria.

Las reacciones de formación de complejos se llevaron a cabo, mezclando 0.1 mmol (0.0461 g) del ligando en 4 mL de etanol, con 0.1 mmol de una sal de los metales, Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I); las mezclas de reacción se agitaron durante 30 minutos a temperatura ambiente y seguidamente se filtraron, aislándose los complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) como sólidos de diferentes colores que se purificaron por recristalización en acetonitrilo. Posteriormente, se determinó el rendimiento y se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de infrarrojo y de masas, presentándose los datos de los análisis a continuación.

Complejo [CuL12](NO₃)₂ (sólido verde fuerte):

Rdto: 69%. Microanálisis C₂₇H₃₉CuN₉O₆ % experimental (% teórico): 49.35 (49.95)%C, 5.39 (6.06)%H, 18.76 (19.42)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3428, 3199 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NO}_3^-} = 1373, 1303, 1095, 1033, 825 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-TOF (m/z) : 518.25 [CuL12-8H]⁺

Complejo [NiL12](ClO₄)₂ (sólido morado):

Rdto: 60%. Microanálisis C₂₇H₃₉NiN₇O₈Cl₂ % experimental (% teórico): 44.61 (45.18)%C, 5.47 (5.48)%H, 13.45 (13.67)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3430, 3314 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1090, 625 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-TOF (m/z): 618.2 [NiL12ClO₄-H]⁺

Complejo [ZnL12](ClO₄)₂ (sólido amarillo):

Rdto: 53%. Microanálisis C₂₇H₃₉ZnN₇O₈Cl₂ % experimental (% teórico): 44.70 (44.67)%C, 4.65 (5.42)%H, 13.73 (13.51)%N.

IR(KBr): $\nu_{\text{N-H}} = 3449, 3286 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1088, 625 \text{ cm}^{-1}$.

ESI-TOF (m/z): 524.2 [ZnL12-3H]⁺

6.6. ESTUDIO DE SELECTIVIDAD

Con objeto de estudiar la selectividad de los ligandos **L1**, **L5**, **L7**, **L10** y **L12** frente a los iones metálicos elegidos mediante absorción atómica, se determinó el porcentaje molar del metal unido a cada uno de los ligandos, estableciendo la afinidad de éstos hacia los iones metálicos. Para la realización del estudio se siguió el siguiente procedimiento:

Los complejos obtenidos se filtraron y los sólidos se lavaron con etanol, una vez secos se pesaron y la décima parte del total de cada uno se disolvió en ácido nítrico y se aforó a 50 mL con agua desionizada. De la disolución anterior se tomó una alícuota de 1 mL y se aforó a 100 mL con agua desionizada. En el caso del cobre y níquel solamente se aforaron a 25 mL.

Las disoluciones resultantes se analizaron por absorción atómica, para lo cual se realizaron las curvas de calibrado correspondientes a cada metal, que se prepararon con patrones de las concentraciones que se muestran en la Tabla 6.4.

Una vez realizadas las curvas de calibrado se midieron las concentraciones de cada disolución de complejo. A partir de dichas concentraciones y teniendo en cuenta las diluciones hechas a la muestra se determinó la cantidad de cada metal enlazado al macroligando. En el capítulo 7 se describen los resultados.

Tabla 6.4. Concentraciones en mg/L de las disoluciones patrón para las curvas de calibrado por absorción atómica.

PATRÓN	*Cu(II) mg·L⁻¹	*Ni(II) mg·L⁻¹	Cd(II) mg·L⁻¹	*Zn(II) mg·L⁻¹	Pb(II) mg·L⁻¹	Ag(I) mg·L⁻¹	Co(II) mg·L⁻¹
1	0.5	1.0	0.10	0.4	0.2	0.2	1.9
2	1.0	1.8	0.20	0.7	0.5	0.4	2.4
3	2.0	3.0	0.60	0.9	1.0	0.8	3.8
4	3.0	4.0	1.00	1.3	2.0	1.0	4.8
5	4.0	6.0	1.40	1.5	3.0	2.0	6.3
6	5.0	8.0	1.80	2.0	4.0	3.0	7.0

*Se realizaron también curvas de calibrado de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) entre, 0.1-2, 0.2-0.9 y 1-5 mg/L respectivamente

Las condiciones de trabajo utilizadas para las mediciones en absorción atómica se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Condiciones de trabajo y límites de detección para las mediciones en absorción atómica.

METAL	Longitud de onda (nm)	Intervalo óptimo de trabajo (mg·L⁻¹)	Sensibilidad (mg·L⁻¹)	Corriente de lámpara mA
Co(II)	240.7	1.5 - 9.0	0.05	6
Cu(II)	327.4	0.1 - 5.0	0.05	3.0
Ni(II)	232.4	1.0 - 8.0	0.04	4.0
Cd(II)	228.8	0.1-1.8	0.009	3.0
Zn(II)	213.9	0.5 - 5.0	0.008	5.0
Pb(II)	217.0	0.2 - 20	0.060	5.0
Ag(I)	328.1	0.2 - 5.5	0.030	4.0

6.7. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN M-L Y DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LOS COMPLEJOS OBTENIDOS

Resultó importante determinar la relación estequiométrica M-L de los complejos obtenidos, ya que sirvió de base para establecer la composición de las muestras de aguas modelo. Éstas se prepararon con la finalidad de estudiar a los ligandos como agentes de extracción de los metales pesados.

La relación M-L se obtuvo por diferentes técnicas: conductimetría, potenciometría, espectrometría de H^1 RMN y UV-Vis. Las mismas técnicas fueron utilizadas para la determinación de las constantes de equilibrio, que proporcionaron información acerca de la estabilidad de los complejos.

6.7.1. Determinación de la relación M-L mediante técnicas conductimétricas

La determinación de la relación M-L se llevó a cabo mediante una valoración conductimétrica a 25°C. Para ello se prepararon disoluciones 0.0001 M de las sales de cada uno de los metales y de los ligandos **L5**, **L7**, **L10** y **L12** en etanol. El conductímetro se calibró con una disolución de conductividad conocida utilizando una célula de conductividad de 1 cm² de área (A) y de 1 cm de longitud (l), a temperatura ambiente. Posteriormente, se valoraron por separado 20 mL de disolución de cada macroligando con cada una de las disoluciones metálicas. Primeramente, se tomó la lectura de conductividad a 0 mL, correspondiente al ligando y a continuación, para cada adición de 0.5 mL del valorante (disolución del ion metálico). Finalmente, se trazó la correspondiente curva de valoración a partir de estas medidas y se determinó la relación M-L, resultando ser 1:1 en todos los casos. También se probó el procedimiento utilizando el ligando como agente valorante, no mostrando diferencia en dicha relación.

6.7.2. Determinación de la relación metal-ligando por ^1H RMN

La relación M-L para los complejos diamagnéticos de **L5** y **L7** se determinó por una valoración que se siguió por resonancia magnética nuclear de protón, que se realizó preparando una disolución de cada macroligando (0.0268 mmoles) en cloroformo deuterado (0.7 mL) y una disolución del metal en cuestión (0.0536 mmoles) en metanol deuterado (0.7 mL).

A la disolución de cada ligando (0.0268 mmoles en 0.7 mL), en un tubo de resonancia se hicieron 4 adiciones de la disolución de la sal del metal en 0.0134 mmoles (0.175 mL), 0.0268 mmoles (0.35 mL), 0.0402 mmoles (0.525 mL) y 0.0536 mmoles (0.7 mL), es decir, en las relaciones M-L 0.5:1, 1:1, 1.5:1 y 2:1. Se obtuvieron los espectros de resonancia del ligando puro y después de cada adición del ión metálico correspondiente. Este procedimiento se repitió para cada uno de los metales con lo que se obtuvieron los espectros de ^1H RMN y de ahí la relación M-L, resultando para todos los complejos de 1:1.

6.7.3. Determinación de las constantes de equilibrio

- **Mediante espectroscopía UV-Vis**

Las constantes de equilibrio de los complejos coloreados se determinaron por espectroscopía UV-Vis aplicando el método de variaciones continuas. Para ello, se prepararon disoluciones equimolares (0.0001M) del macroligando y de cada uno de los iones metálicos; a continuación, se prepararon una serie de disoluciones agregando diferentes volúmenes del ligando y del ion metálico manteniendo constante el volumen final. Posteriormente, se midieron las absorbancias por UV-Vis de las distintas disoluciones a la longitud de onda de máxima absorción para cada complejo. Se trazó la gráfica de absorbancia vs fracción molar del metal y, a partir de ella, se estableció la relación M-L y mediante análisis matemático se determinaron las constantes de equilibrio cuyos resultados se presentan en el capítulo 7 de discusión de resultados. (Tabla 7.46 y Figuras 7.12 y 7.13).

- **Mediante valoraciones potenciométricas**

Las constantes de equilibrio de los complejos de Pb(II), Cd(II), Zn(II) y Ag(I) con **L5**, **L7** y **L10** se determinaron por valoraciones potenciométricas a 25°C; en el caso del plomo y del cadmio se utilizaron electrodos selectivos de iones y para la plata y el zinc un alambre de plata y una placa de zinc.

Se obtuvieron las curvas de calibrado con patrones de plomo(II), cadmio(II), zinc(II) y plata(I) en un intervalo de concentraciones de 10^{-1} a 10^{-6} M, por extrapolación de las líneas de calibrado se determinaron las constantes de las células. Posteriormente se realizaron las curvas de valoración correspondientes y aplicando la ecuación de Nernst se determinaron las concentraciones de cada uno de los iones metálicos en el punto final de la valoración para calcular las constantes de formación (capítulo 7, Tabla 7.49 y Figura 7.15). La constante de Ag-**L5** se determinó por potenciometría directa debido a que en las inmediaciones del punto de equivalencia no se observó un cambio sustancial para determinar la concentración del ion metálico en el punto final.

- **Mediante medidas conductimétricas**

Las constantes de equilibrio de los complejos de **L1** con Co(II) y Ni(II) se determinaron por conductimetría a 25°C mediante el siguiente procedimiento:

Se midieron las conductancias específicas (σ) de una serie de disoluciones de los complejos de Ni(II) y Co(II) con **L1**, en el conductímetro previamente calibrado con una disolución de conductividad conocida, utilizando una célula de conductividad de 1 cm^2 de área (A) y de 1 cm de longitud (l). A partir de estas medidas, se determinó la conductancia equivalente Λ_{eq} para cada disolución según la siguiente ecuación:

$$\Lambda_{eq} = \frac{10^{-3}(L)}{C_{eq}} \quad (1)$$

Debido a que la constante de la célula de conductividad (A/l) = 1 y que la conductancia L es igual a $\sigma(A/l)$, se utilizó directamente σ en la ecuación (1).

La teoría de Arrhenius, establece que la conductividad equivalente a cualquier concentración se relaciona con el grado de disociación según la ecuación siguiente:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (2)$$

La relación de la K_{ML} de inestabilidad del complejo con el grado de disociación α se muestra en la ecuación:

$$K_i = \frac{C_M C_L}{C_{ML}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene la ecuación de una recta $y = mx + b$.

$$\frac{1}{\Lambda_{eq}} = \frac{1}{K_i \Lambda_0^2} C \Lambda_{eq} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (4)$$

donde Λ es la conductividad equivalente a la concentración C y Λ_0 es la conductividad equivalente a dilución infinita.

De la gráfica ($1/\Lambda_{eq}$) Vs ($C\Lambda_{eq}$), se obtiene la constante de disociación del complejo y la inversa de este valor corresponde a la constante de formación $K_{f(NiL1)} = 1.25 \times 10^6$ y $K_{f(CoL1)} = 5.6 \times 10^5$.

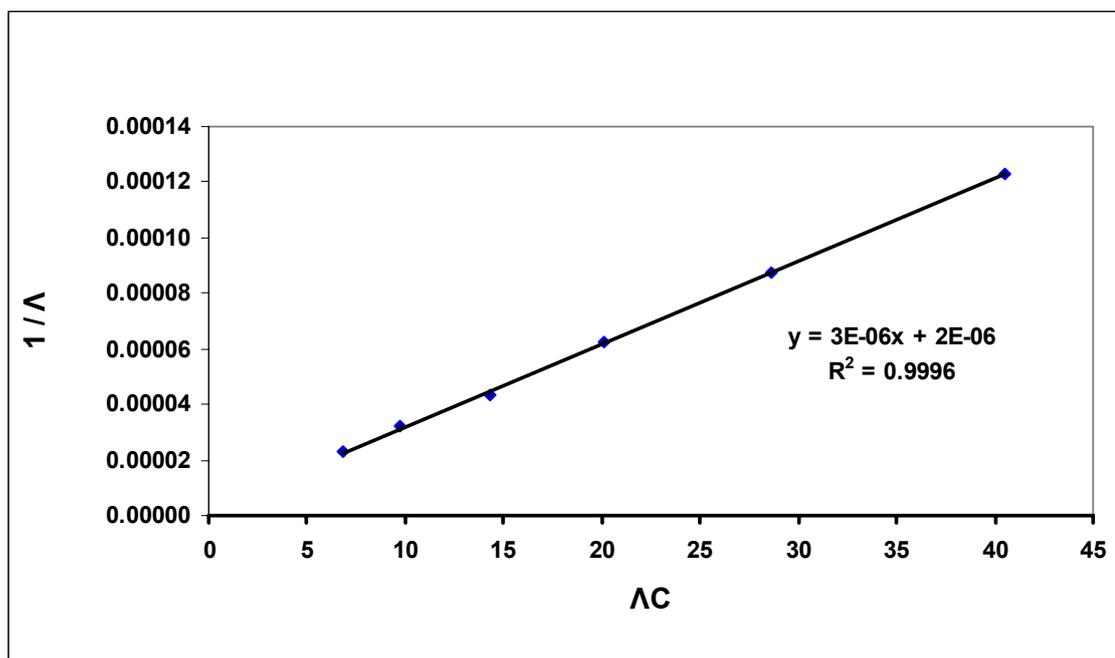


Figura 6.1 Representación de la ecuación de Kohlrauch que relaciona la conductividad equivalente con la concentración para el complejo [NiL1].

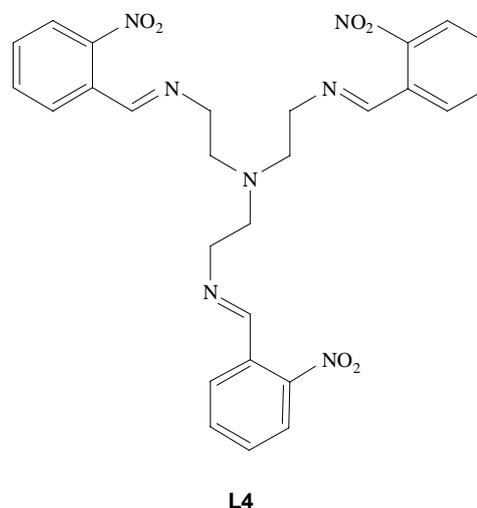
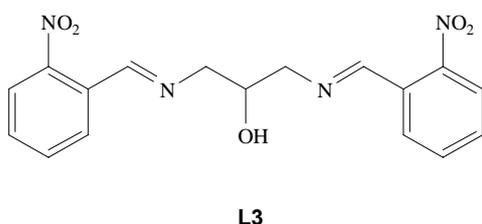
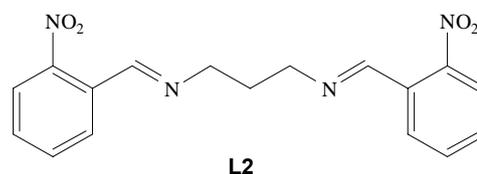
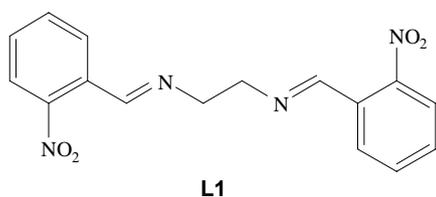
7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se hace un análisis y discusión de los resultados obtenidos de cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados, asimismo, del estudio de formación de complejos, en donde se determinó la afinidad de los ligandos hacia los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) y Pb(II), la relación M-L y la estabilidad de los complejos.

7.1. MACROLIGANDOS PRECURSORES

- *N,N'*-Bis(2-nitrobenciliden)-1,2-etanodiamina (**L1**)
- *N,N'*-Bis(2-nitrobenciliden)-1,3-propanodiamina (**L2**)
- *N,N'*-Bis(2-nitrobenciliden)-1,3-diamino-2-propanol (**L3**)
- Tris-[2-(*N*-2-nitrobenciliden)aminoetil]amina (**L4**)



Como se mencionó en el capítulo 6 de la parte experimental (secciones 6.3.1 a 6.3.4), las reacciones de síntesis de los ligandos **L1** - **L4** se llevaron a cabo por condensación de base de Schiff entre el 2-nitrobenzaldehído (DNB) y la amina correspondiente: etilendiamina (en, para **L1**), 1,3-propanodiamina (pen, para **L2**), 1,3-diamino-2-propanol (penOH, para **L3**), tris-(2-aminoetil)amina (TREN, para **L4**). En todos los casos, la relación estequiométrica utilizada para los compuestos de partida, DNB y las aminas, fue de 2:1 respectivamente, excepto para la preparación de **L4** que fue de 3:1.

Los ligandos de este grupo, que tienen como diferencia la cadena alquílica unida a los nitrógenos de los grupos imino, se aislaron como sólidos cristalinos, con un rendimiento superior al 69%. En la Tabla 7.1 se muestran algunas características de estos compuestos en donde se puede apreciar su estabilidad térmica, ya que funden sin descomposición a diferentes temperaturas en función de sus diferencias estructurales.

Tabla 7.1. Características de los macroligandos **L1** - **L4**

Compuesto	Color	Rdto %	P.f. °C
L1	Amarillo claro	94	108.80
L2	Amarillo claro	90	71.20
L3	Amarillo claro	71	98.52
L4	Naranja	70	84.91

7.1.1. Caracterización de los ligandos precursores

Los ligandos se caracterizaron mediante pruebas de identificación de grupos funcionales, análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, y por difracción de rayos X de monocristal, para los compuestos donde se logró obtener cristales adecuados para su estudio por esta técnica. Los espectros de IR y RMN de los ligandos se recogen en el apéndice 5.

7.1.1.1. Identificación de grupos funcionales

Para confirmar de forma cualitativa la presencia o ausencia de los grupos funcionales amino e hidroxilo en los ligandos precursores se realizaron pruebas de identificación de aminas para todos los compuestos, y de alcoholes solamente para **L3**. La Tabla 7.2 muestra los resultados obtenidos, donde se confirma la ausencia del grupo amino en todos los ligandos, lo que indica la formación de la base de Schiff en todos ellos, por otro lado, la presencia del OH en **L3** durante la condensación, demuestra que el grupo hidroxilo permanece inalterado.

Resulta interesante comprobar que los tres grupos amino primarios del TREN, amina utilizada para obtener **L4**, participaron en la condensación, al no encontrar evidencia de los mismos en la prueba realizada.

Estos resultados también indican, que los ligandos se encuentran libres de material de partida al no presentar grupos amino ($-NH_2$) en su estructura.

Tabla 7.2. Resultados de las pruebas para grupos funcionales de **L1 - L4**

Compuesto	Prueba para aminas con CS_2	Prueba para alcoholes con $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$
L1	-	*
Testigo (en)	+	*
L2	-	*
Testigo (pen)	+	*
L3	-	+
Testigo (penOH)	+	+
L4	-	*
Testigo (TREN)	+	*

*No se realizó

7.1.1.2. Análisis elemental

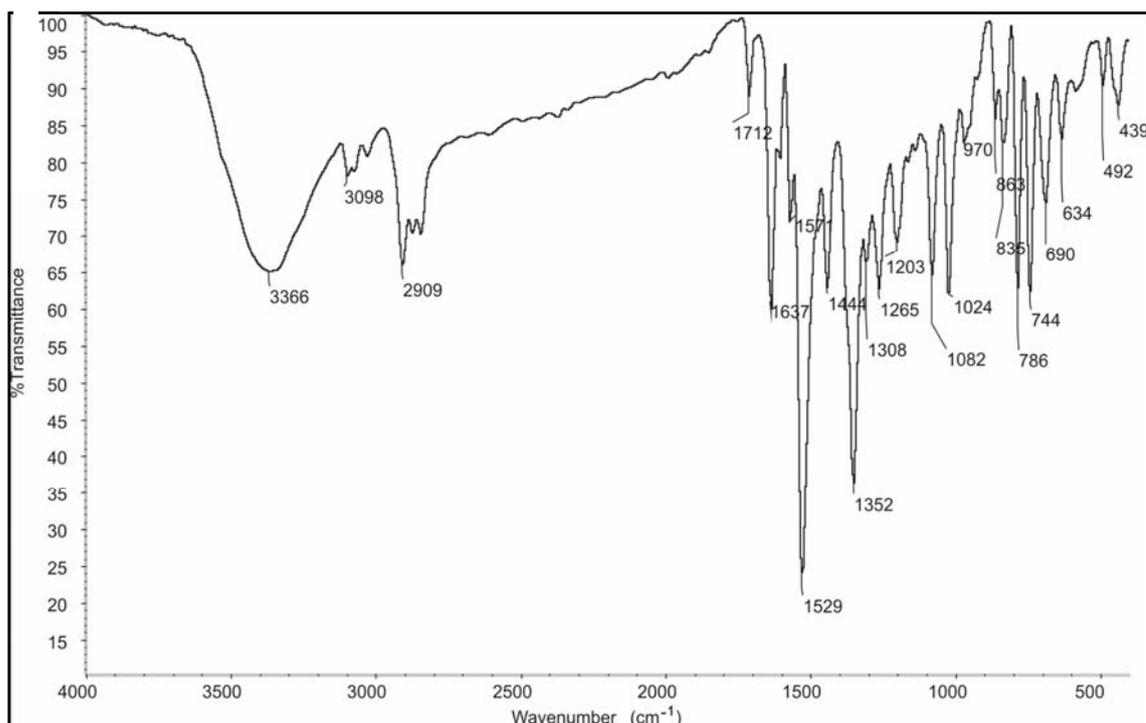
Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron para cada uno de los ligandos, los resultados experimentales resultantes son congruentes con los teóricos para las fórmulas moleculares representadas en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Resultados del análisis elemental de los macroligandos **L1 - L4** % experimental (% teórico)

Compuesto	Fórmula	%C	%H	%N
L1	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄ PM 326	59.19(58.90)	3.92(4.30)	17.30(17.22)
L2	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₄ PM 340	59.80(60.01)	4.90(4.70)	16.21(16.40)
L3	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₅ PM 356	57.38(57.33)	4.49(4.12)	15.70(16.39)
L4	C ₂₇ H ₂₇ N ₇ O ₆ PM 545	59.25(60.12)	4.47(5.18)	18.21(18.12)

7.1.1.3. Análisis por espectrometría de Infrarrojo

Los espectros de IR de los ligandos **L1- L4** no presentan señales correspondientes a los grupos amino primarios o carbonilo, que indiquen la presencia de los reactivos de partida sin reaccionar. La banda en torno a 1630 cm⁻¹ asignable al enlace -C=N del grupo imino y las del grupo nitro aproximadamente a 1530 y 1330 cm⁻¹, confirman la obtención de los ligandos acíclicos. El espectro de **L3** muestra adicionalmente una banda a 3366 cm⁻¹, atribuible al grupo hidroxilo (Espectro 7.1). Estos resultados coinciden con los obtenidos por las pruebas de identificación de grupos funcionales. La Tabla 7.4 muestra la asignación de las bandas principales.



Espectro 7. 1. Espectro IR del ligando **L3**

Tabla 7.4. Resultados del análisis de IR* de los macroligandos **L1 - L4**

Ligando	νcm^{-1}	Asignación de bandas
L1	1514 y 1340	Grupo $-\text{NO}_2$
	1637	$>\text{C}=\text{N}$
L2	1522 y 1360	Grupo $-\text{NO}_2$
	1658	$>\text{C}=\text{N}$
L3	1529 y 1352	Grupo $-\text{NO}_2$
	1637	$>\text{C}=\text{N}$
	3366	OH
L4	1519 y 1341	Grupo $-\text{NO}_2$
	1628	$>\text{C}=\text{N}$

*Realizados en KBr.

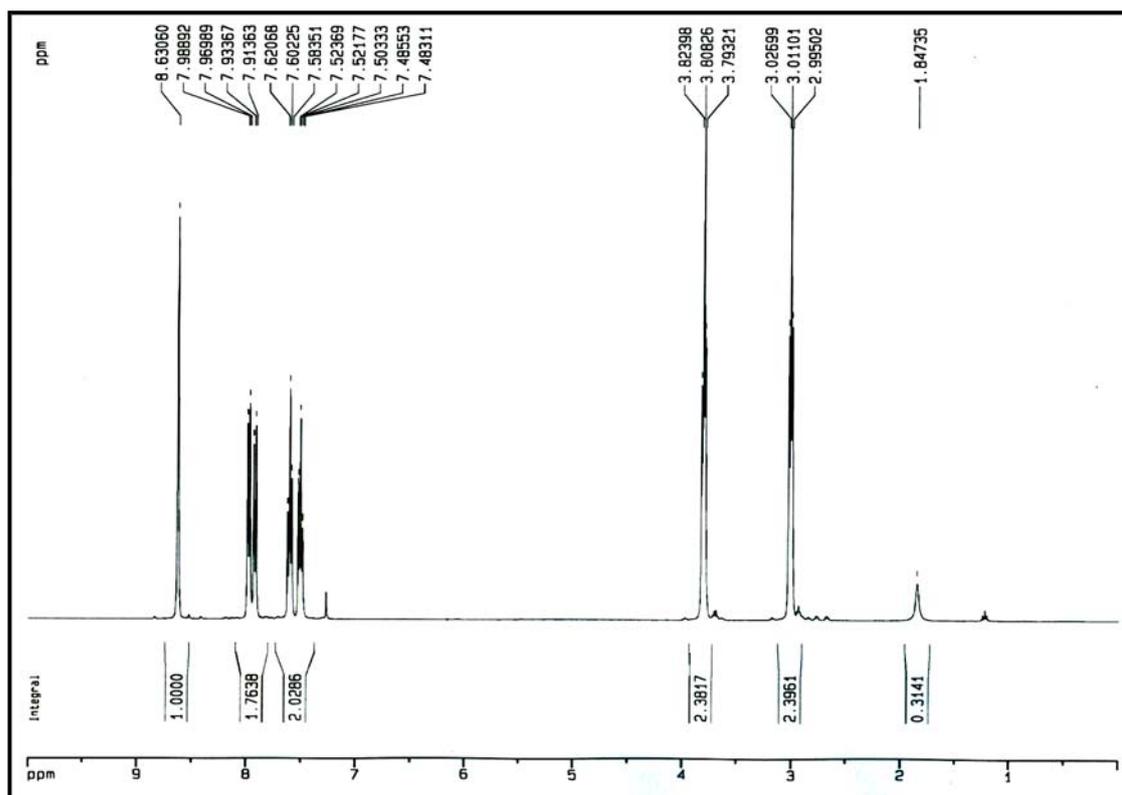
7.1.1.4. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de los ligandos **L1** - **L4** se registraron en cloroformo deuterado. Los espectros correspondientes se encuentran en el Apéndice 5.

Las integraciones de las señales en los espectros de **L1**, **L2** y **L4** indican la presencia de 14, 16 y 27 protones respectivamente. **L1** contiene seis tipos de protones con diferentes ambientes químicos y por lo tanto diferentes desplazamientos, mientras que **L2** y **L4** contienen siete tipos. Los espectros revelan que la integración corresponde al número de protones totales para las estructuras propuestas, se hace énfasis en las señales correspondientes al protón azometínico $\text{CH}=\text{N}$ en el intervalo de 8.7-8.6 ppm, ya que indica la presencia de este grupo en la estructura de los compuestos, con lo que se confirma una vez más que la reacción de condensación se realizó con éxito en los tres casos.

El Espectro 7.2 de **L4** revela que la condensación se dio en los tres grupos aminos del TREN (Espectro 7.2), al no aparecer señales que indiquen la presencia de dicho grupo en el compuesto, este resultado es congruente con los obtenidos de las pruebas químicas y del análisis elemental.

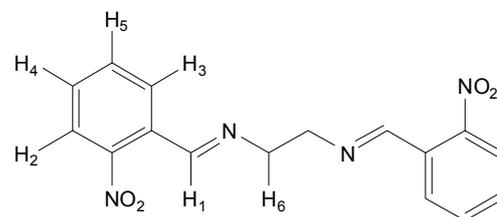
El espectro de **L3** resulta más complejo, ya que presenta una gran cantidad de señales, debidas, probablemente a la presencia del OH, que pudo dar lugar a asociaciones, así como, a posibles interacciones a distancia. Sin embargo, el análisis por difracción de rayos X de monocristal confirma plenamente su estructura (sección 7.1.1.5). La asignación de las señales de cada uno de los espectros se encuentra en la Tabla 7.5.



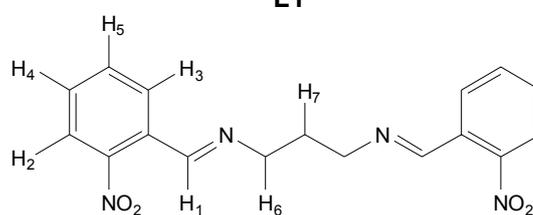
Espectro 7.2. Espectro ¹H RMN del ligando L4

Tabla 7.5. Datos de ^1H RMN (CDCl_3) de los macroligandos **L1**, **L2** y **L4**

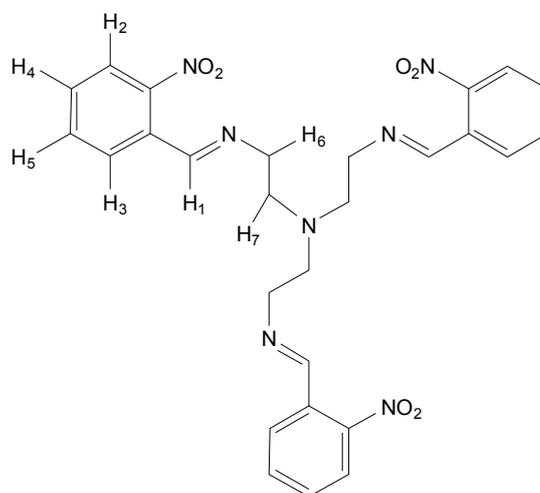
Ligando	Protón	$\delta(\text{ppm})$
L1	1	8.70 (2H, s)
	2	8.15 (2H, d)
	3	7.90 (2H, d)
	4	7.65 (2H, t)
	5	7.50 (2H, t)
	6	1.60 (4H, t)
L2	1	8.70 (2H, s)
	2	8.05 (2H, d)
	3	7.99 (2H, d)
	4	7.66 (2H, t)
	5	7.55 (2H, t)
	6	3.80 (4H, t)
L4	1	8.60 (3H, s)
	2	7.97 (3H, d)
	3	7.99 (3H, d)
	4	7.60 (3H, t)
	5	7.50 (3H, t)
	6	3.80 (6H, t)
	7	3.01 (6H, t)



L1



L2



L4

7.1.1.5. Estudio por difracción de rayos X de monocristal

Se logró obtener cristales adecuados para el análisis de rayos X de monocristal, que se formaron por evaporación lenta de disoluciones de **L1** y **L4** en una mezcla de EtOH/H₂O 2:1 y de **L2** y **L3** en etanol. Los sistemas cristalinos correspondientes para los ligandos son: monoclinico para **L1** y **L2**, ortorrómbico para **L3** y hexagonal para **L4**. Las estructuras cristalinas se muestran en la Figura 7.1 y los datos cristalográficos se describen en la Tabla 7.6.

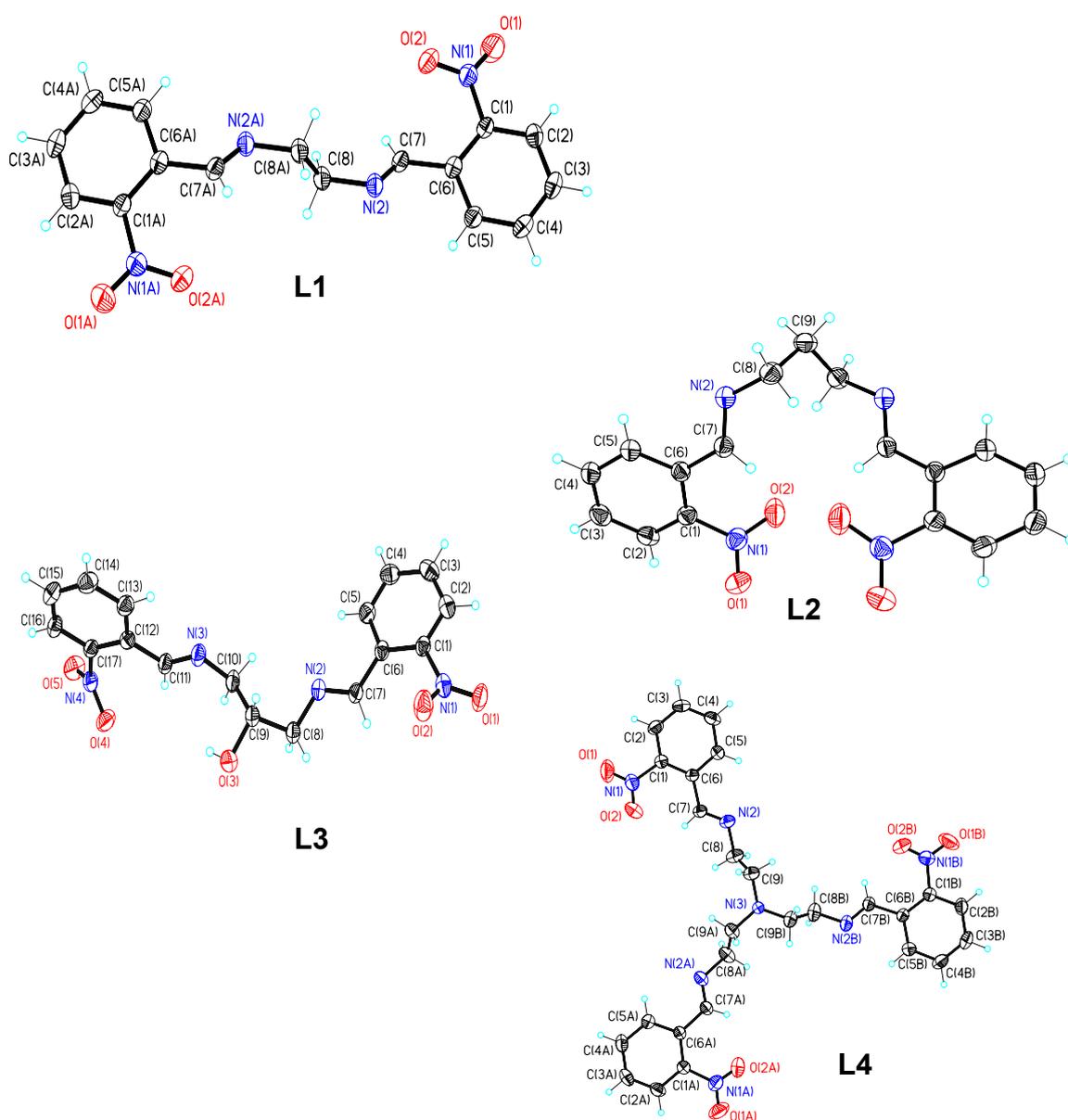


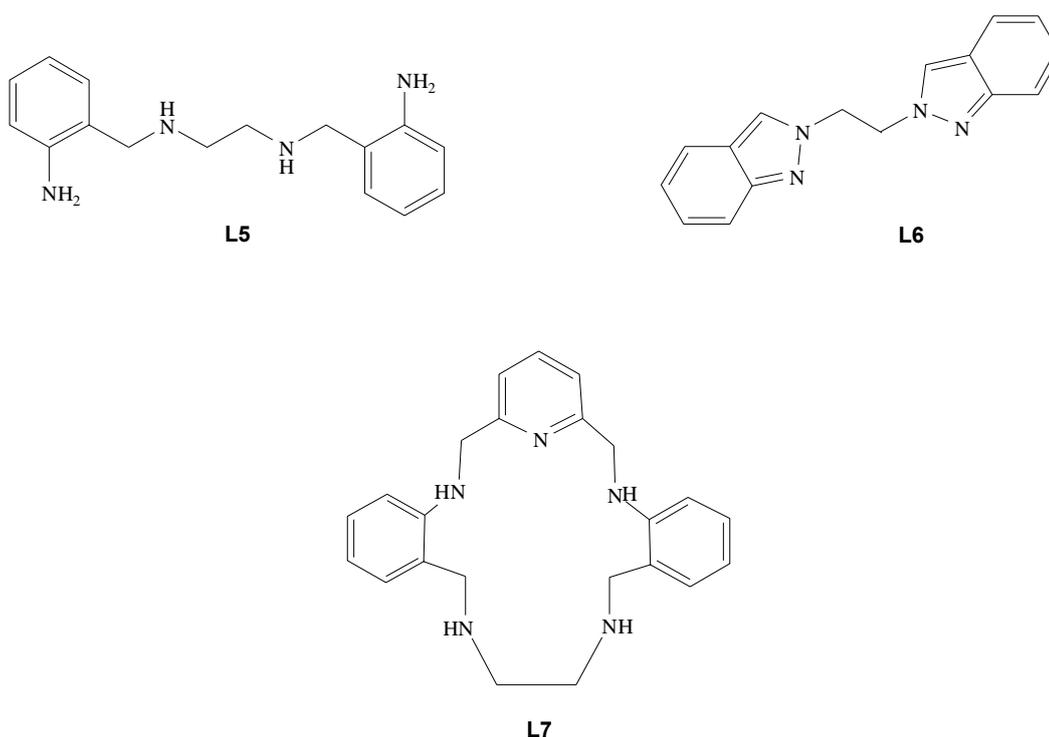
Figura 7.1. Estructuras de **L1** - **L4** determinadas por difracción de rayos X de monocristal

Tabla 7.6. Datos cristalográficos de los macroligandos L1 – L4

Datos Cristalográficos	L1	L2	L3	L4
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₄	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₅	C ₂₇ H ₃₀ N ₇ O ₆
Color y forma	Amarillo prismático	Amarillo laminar	Amarillo laminar	Naranja prismático
Tamaño del cristal	0.36 x 0.20 x 0.12 mm ³	0.40 x 0.35 x 0.04 mm ³	0.60 x 0.60 x 0.08 mm ³	0.60 x 0.18 x 0.16 mm ³
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Hexagonal
Grupo espacial	P2(1)/c	C2/c	Pca2(1)	R -3
Dimensiones de la celda unitaria	a= 7.4290 (10) Å b=15.503(2) Å c=7.083(10)Å α= 90.00° β=108.65(2)° γ=90.00°	a = 11.821(4) b = 8.830(4) c = 15.582(7) Å α=90 β= 96.94(4) γ= 90 °	a = 7.299(4) Å b = 7.688(3) Å c = 29.071(12) Å α = 90 β = 90 γ = 90 °	a = 20.839(3) Å b = 20.839(3) Å c = 10.641(2) Å α = 90 ° β = 90 ° γ = 120 °
Volumen	772.93(18) Å ³	1614.5(11) Å ³	1631.4(13) Å ³	4002.0(12) Å ³
Z	2	4	4,1	6
Peso fórmula	326.2	340.34	356.34	545.56
Densidad (calc.)	1.402 g/cm ³	1.40 g.cm ⁻³	1.451 g.cm ⁻³	1.358 g.cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	0.104 mm ⁻¹	0.103 mm ⁻¹	0.109 mm ⁻¹	0.099 mm ⁻¹
F(000)	340	712	744	1716

7.2. MACROLIGANDOS L5, L6 Y L7

- *N,N'*-Bis(2-aminobencil)-1,2-etanodiamina (**L5**)
- 2-[2-(2*H*-Indazol-2-il)etil]-2*H*-indazol (**L6**)
- 3,6,9,12-Tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclotridecafano (**L7**)



7.2.1. Macroligandos L5 y L6

Los ligandos **L5** y **L6** se preparan por reducción selectiva de **L1**, utilizando primeramente NaBH_4 , para reducir el grupo imino, aislándose el intermediario *N,N'*-bis(2-nitrobencil)-1,2-etanodiamina (**I₁**), posteriormente se utiliza $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para reducir los grupos nitro presentes en **I₁** y obtener **L5** y **L6** en el mismo sistema de reacción.

7.2.1.1 Caracterización de I₁

Debido a que el intermediario I₁ se aísla como un aceite rojizo, fue conveniente formar su hidrocloreto para facilitar la caracterización, el cual se obtiene como un sólido ligeramente crema, con un rendimiento del 95% y punto de descomposición de 246°C.

En el espectro de IR obtenido del hidrocloreto de I₁ (Apéndice 5) se aprecian dos bandas bien definidas a 1537 y 1356 cm⁻¹ características del grupo nitro, a 3333 cm⁻¹ aparece la banda correspondiente a las aminas secundarias y la ausencia de las señales del grupo imino confirma que la reducción de este grupo se realizó con éxito. En la Tabla 7.7 se muestra la asignación de bandas correspondientes.

Tabla 7.7. Resultados del análisis de IR* del hidrocloreto de I₁

ν cm ⁻¹	Tipo de vibración	Grupo funcional
3333	ν_{as}	NH
3071	ν_s	CH ₂
2908, 2839	ν_s y ν_{as}	NH ₂ ⁺
1537	ν_{as}	NO ₂
1356	ν_s	NO ₂

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico
* Realizado en KBr

Los porcentajes teórico y experimental del análisis elemental realizado a I₁ concuerdan con la fórmula molecular propuesta: C₁₆H₂₀N₄O₄Cl₂ % experimental (% teórico): 47.43 (47.75)% C, 5.33 (5.01)% H, 13.99 (13.93)% N.

La estructura molecular de I₁, determinada por rayos X de monocristal se muestra en la Figura 7.2. Los cristales para su estudio por esta técnica, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de I₁ en una mezcla de

EtOH/H₂O 1:9. El sistema cristalino al que pertenece I₁ es del tipo triclínico, en la Tabla 7.8 se describen los datos cristalográficos.

Tabla 7.8. Datos cristalográficos de I₁

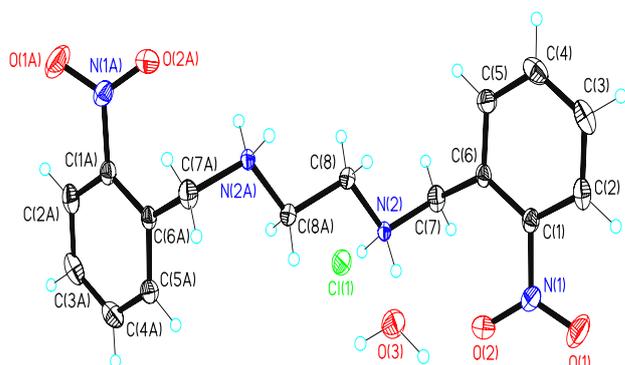


Figura 7.2 Estructura de I₁ determinada por difracción de rayos X de monocristal

Datos Cristalográficos I ₁	
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ O ₆
Color y forma	Amarillo irregular
Tamaño del cristal	0.70 x 0.40 x 0.24 mm ³
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 7.065(1) \text{ \AA}$ $b = 7.389(1) \text{ \AA}$ $c = 10.314(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 107.58(1)^\circ$ $\beta = 97.49(1)^\circ$ $\gamma = 90(1)^\circ$
Volumen	496.19(11) Å ³
Z	1
Peso fórmula	439.29
Densidad (calc.)	1.470 g.cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	0.368 mm ⁻¹
F(000)	230

Los estudios realizados a I₁ resultaron importantes ya que validaron la integridad del material de partida para la obtención de L5 y L6, el primero se obtuvo

como un sólido y el segundo precipitó después de evaporar lentamente el filtrado.

7.2.2. Caracterización de L5 y L6

Los ligandos **L5** y **L6** se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía de IR y ^1H RMN y por difracción de rayos X de monocristal.

Los análisis que se realizaron a ambos compuestos y confirmados por las estructuras cristalinas, muestran que **L5** tiene una estructura abierta y **L6** bicíclica. Ambos ligandos se obtuvieron como cristales amarillos con % de rendimiento de 50 y 35 y punto de fusión de 80.5°C y 180.0°C , respectivamente.

La obtención de **L6** fue un hallazgo, ya que al probarse diferentes condiciones de reacción para la preparación de **L5** se obtuvieron dos compuestos de apariencia similar, inicialmente se pensó que se trataba del mismo, ya que se apreciaron diferencias muy sutiles en la tonalidad del amarillo obtenido, y se atribuyó originalmente al grado de pureza con que se había aislado. Sin embargo, los resultados que se obtuvieron al medir sus puntos de fusión, 80.5°C para **L5** y 180°C para **L6**, indicaron que se trataba de dos compuestos térmicamente estables y diferentes. Se llegó a caracterizar ambos, e identificar plenamente a **L6** como un *2H*-indazol.

El indazol es un heterobicyclo aromático que posee 10 electrones π deslocalizados, contiene en su estructura dos átomos de nitrógeno y presenta tautomería con respecto a la posición del hidrógeno del NH. Debido a la diferencia en energía entre los tautómeros, el tautómero 1H correspondiente a la forma benzenoide, (Figura 7.3 1a) predomina tanto en fase gas como en disolución y en estado sólido, por lo que sus derivados son termodinámicamente más estables que los correspondientes derivados del tautómero 2H, forma quinonoide¹³⁸⁻¹⁴⁰ (Figura 7.3 1b).

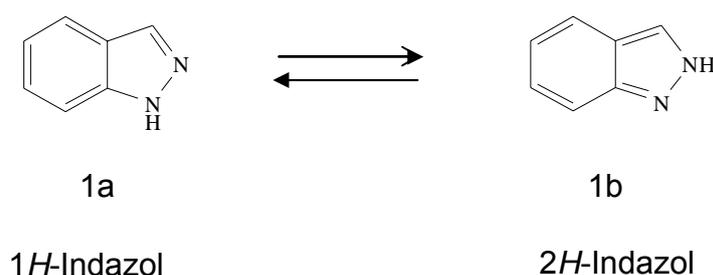


Figura 7.3. Formas tautoméricas del indazol

La importancia de obtener **L6** desde el punto de vista de aplicación radica en que compuestos de este tipo han mostrado tener una fuerte actividad biológica, tanto como herbicidas con una alta selectividad¹⁴¹⁻¹⁴³, como agentes con capacidad antibacteriana con mejores resultados que ciertos medicamentos^{138,144}.

Desde el punto de vista de la síntesis, fue un éxito poder aislar **L6** en forma estable ya que la preparación de compuestos derivados del *2H*-indazol no es tan común y resulta complicada, ya que su formación no está termodinámicamente favorecida¹³⁸⁻¹⁴⁰.

A continuación se describen los resultados de la caracterización de **L5** y **L6**

7.2.2.1. Análisis elemental

En la Tabla 7.9 se muestran los resultados del análisis elemental realizado a **L5** y **L6**, en donde se puede observar la concordancia de los valores experimentales con los teóricos para las estructuras propuestas.

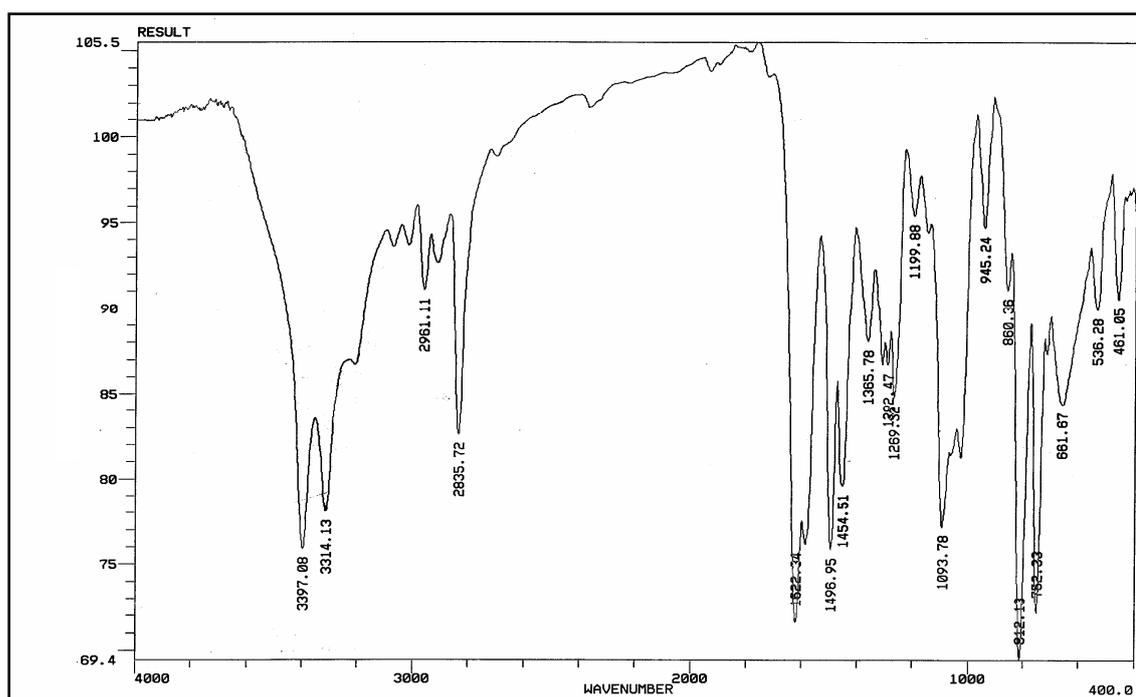
Tabla 7.9. Resultados del análisis elemental de los macroligandos **L5** y **L6** % experimental (% teórico)

Compuesto	Fórmula	%C	%H	%N
L5	C ₁₆ H ₂₂ N ₄	70.99(70.10)	8.21(8.20)	20.57(20.70)
L6	C ₁₆ H ₁₄ N ₄	72.99(73.19)	5.21(5.31)	21.57 (21.30)

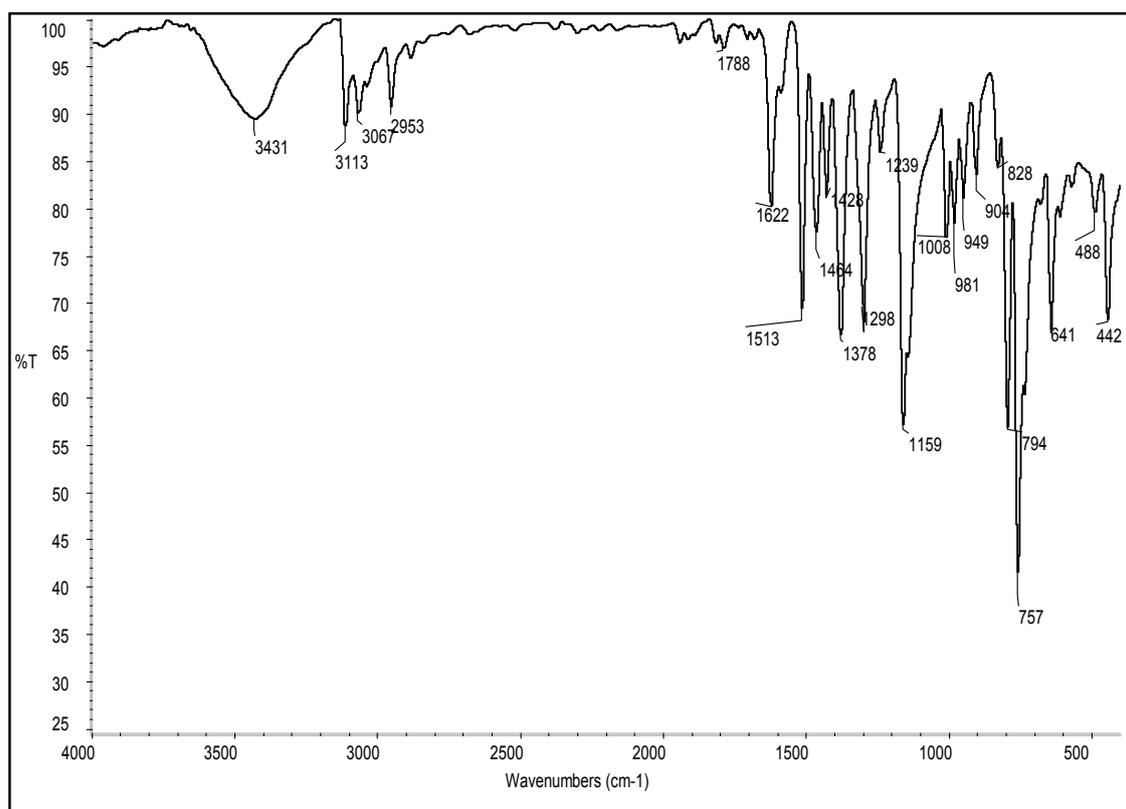
7.2.2.2. Análisis por Espectrometría de Infrarrojo

En los espectros 7.3 y 7.4 de IR realizados a **L5** y **L6** respectivamente, se observa la ausencia de las bandas características del grupo nitro presentes en el intermediario **I₁**, así como la presencia de una doble banda correspondiente a las aminas primarias en 3397 y 3314 cm^{-1} en **L5**, que no se detectan en el espectro de **L6**, debido a que la ciclación se vio favorecida. (Figura 7.3).

Estos resultados indican que la reducción del grupo nitro se llevó a cabo en ambos compuestos y que bajo las condiciones de reacción utilizadas se logró establecer una nueva técnica de síntesis para la obtención de compuestos derivados del 2*H*-indazol. La Tabla 7.10 muestra la asignación de bandas correspondientes.



Espectro 7.3. Espectro IR del ligando **L5**



Espectro 7.4. Espectro IR del ligando L6

Tabla 7.10. Resultados del análisis de IR* de los macroligandos L5 y L6

Ligando	vcm^{-1}	Asignación de bandas
L5	3397, 3314	Grupo NH_2 ($\text{ArN} - \text{H}$) v_{as} y v_s
	2961, 2835	CH_2 v_s
	1622, 1500	$\text{N} - \text{H}$ δ_s
	1498	$\text{C}=\text{C}$ Arv_s
	1454	CH_2 δ_s
	1289	$\text{C}-\text{N}$ δ_{aminas}
L6	3113	$\text{C}-\text{H}$ Ar v_s
	3067, 2953	CH_2 v_s , CH_2 v_{as}
	1622	$-\text{C}=\text{N}$ Ar δ_s
	1464	$\text{C}=\text{C}$ Arv_s
	1428	CH_2 δ_s

v_s Estiramiento simétrico, v_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano

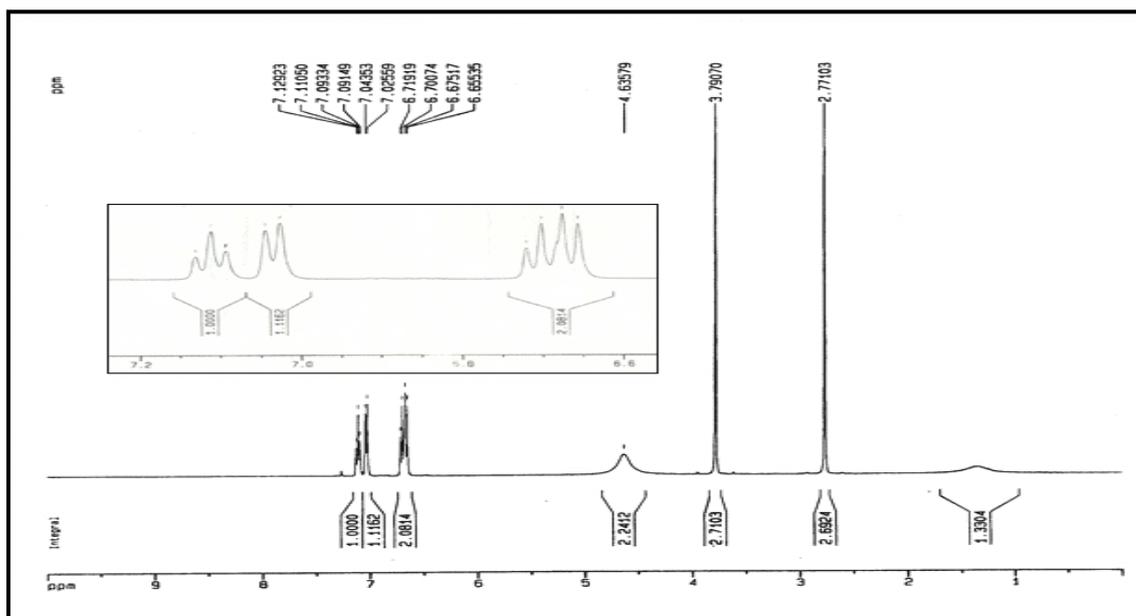
* Realizado en KBr.

7.2.2.3. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear

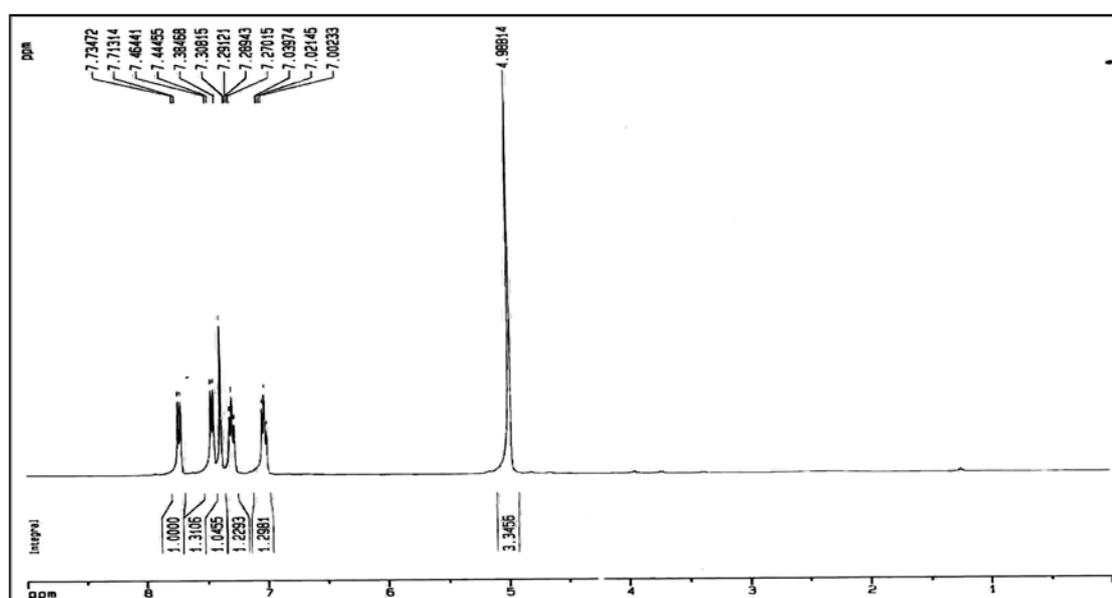
Los espectros de ^1H RMN 6.5 y 6.6 que corresponden a **L5** y **L6** presentan, respectivamente, siete y seis tipos de protones con diferentes ambientes químicos y por lo tanto diferentes desplazamientos. Las integraciones de las señales obtenidas se ajustan a 22 protones para **L5** y 14 protones para **L6**, siendo consistentes con las estructuras propuestas. La asignación de las señales, desplazamientos químicos y tipos de protones se detallan en la Tabla 7.11.

Los protones de las aminas, por sus características de ser fácilmente intercambiables y de asociación, es normal que no aparezcan en los espectros y si lo hacen, se aprecian a menudo como bandas anchas en forma de campana, tal es el caso de las que aparecen a 4.6 y 1.45 ppm, en **L5**.

La señal a 4.99 ppm en el espectro de **L6**, integra para 6 protones, y no para 4 como se esperaba de acuerdo a su estructura cristalina que se describe mas adelante en la sección 7.2.2.5, esto sugiere que la humedad del disolvente o de la muestra afectaron el resultado de la integración en el espectro.



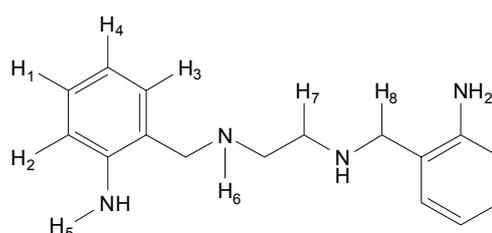
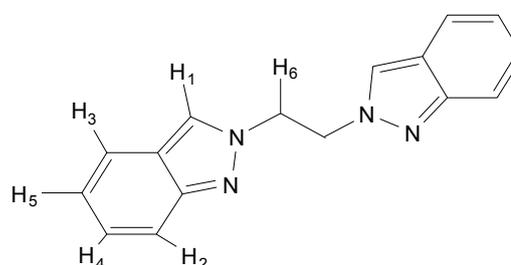
Espectro 7.5. Espectro ^1H RMN del ligando **L5**



Espectro 7.6. Espectro ^1H RMN del ligando **L6**

Tabla 7.11. Datos de ^1H RMN (CDCl_3) de los ligandos **L5** y **L6**

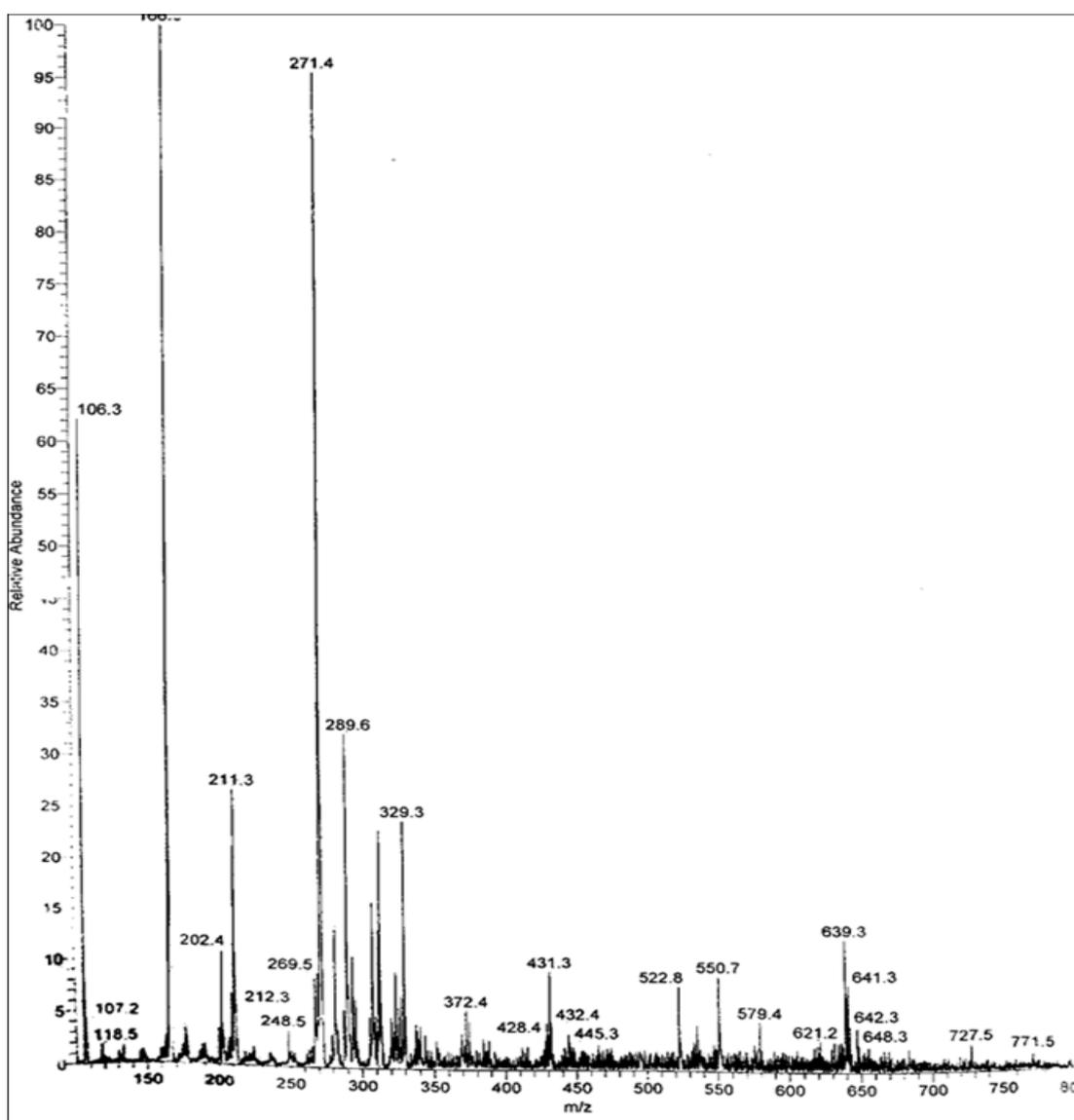
Ligando	Protón asignado	δ (ppm)
L5	1	7.13 (2H, t, ArH)
	2	7.03 (2H, d, ArH)
	3 y 4	6.65 (4H, m, ArH)*
	5	4.60 (4H, c, NH_2)**
	8	3.75 (4H, s, ArCH_2)
	7	2.77 (4H,s, CH_2)
L6	1	7.44 (2H, s, N-CHARH)
	2	7.38 (2H, d, ArH)
	3	7.30(2H, d,ArH)
	4	7.29 (2H, t, ArH)
	5	7.28 (2H, t, ARH)
	6	4.99 (4H, t)

**L5****L6**

*Se empalma el triplete y el doblete y colapsan en un multiplete
 **Se observa la señal tipo campana

7.2.2.4. Análisis por espectrometría de masas

En el espectro de masas FAB^+ del ligando **L5** (Espectro 7.7), se destaca el pico $[\text{L5}+\text{H}]^+$ a 271.4 uma correspondiente al peso molecular del compuesto más uno. Este resultado indica que **L5** se obtuvo tal y como se esperaba, ya que es congruente con los obtenidos por análisis elemental y por el estudio espectrométrico de IR y RMN.



Espectro 7.7. Espectro de masas FAB⁺ del ligando L5

7.2.2.5. Estudio por difracción de rayos X de monocristal

Por evaporación lenta de disoluciones de L5 y L6 en etanol se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, logrando determinar sus estructuras y elucidar su identidad, con esto se comprueba que son compuestos completamente diferentes, a pesar de su apariencia tan similar. En la Figura 7.4 se aprecian las estructuras moleculares de

L5 y **L6** y en la Tabla 7.12 se representan los datos cristalográficos donde se refleja que los ligandos pertenecen al sistema ortorrómbico.

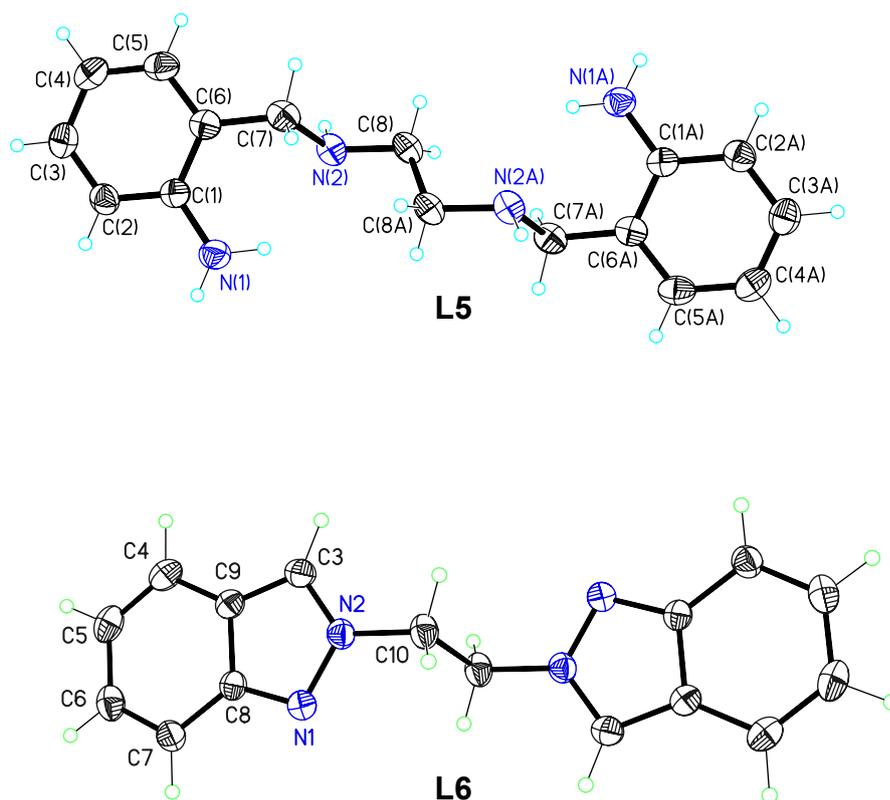


Figura 7.4. Estructuras de **L5** y **L6** determinada por difracción de rayos X de monocristal

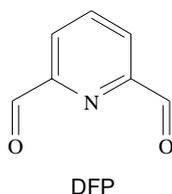
Tabla 7.12. Datos cristalográficos de L5 y L6

Datos cristalográficos	L5	L6
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₂ N ₄	C ₁₆ H ₁₄ N ₄
Color y forma	Amarillo agujas	Amarillo laminar
Tamaño del cristal	0.45 x 0.60 x 0.60 mm ³	0.50 x 0.36 x 0.26 mm ³
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pccn	Pbca
Dimensiones de la celda unitaria	a = 9.974(3)Å b = 22.729(7)Å c = 6.384(2) Å α = β = γ = 90 °	a = 9.7811(17)Å b = 6.8873(12)Å c = 19.105(4) Å α = β = γ = 90 °
Volumen	496.19(11) Å ³	1287.0(4) Å ³
Z,Z'	4, 0.5	4, 0.5
Peso fórmula	270.38	262.31
Densidad (calc.)	1.241 g·cm ⁻³	1.354 g·cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	0.076 mm ⁻¹	0.084 mm ⁻¹
F(000)	584	552

7.2.3. Macroligando L7

El ligando **L7** se obtuvo a partir de **L5** y la 2,6-diformilpiridina (DFP) utilizando Mn(II) como agente de ciclación. Primeramente se obtiene la DFP¹³⁴ y se caracteriza por las técnicas usuales. Posteriormente se hace reaccionar con **L5**, aisándose el complejo intermediario **Mn-I₂** que, mediante la reducción de los grupos iminos presentes en el complejo, permite obtener el ligando **L7** libre de metal.

7.2.3.1. Caracterización de la DFP



La DFP se obtiene como un sólido crema, con un 83% de rendimiento y punto de fusión de 122.0–123.5 °C (Lit¹³⁴ 122-123 °C). Los resultados del análisis elemental concuerdan satisfactoriamente con los valores calculados: C₇H₅NO₂: % experimental (% teórico) 61.24 (62.20)%C, 3.89 (3.70)%H, 10.32 (10.40)%N, lo que confirmó la identidad del producto. En el espectro de IR de la DFP (Apéndice 5) se observa la ausencia de la banda característica del grupo hidroxilo, así como la presencia de la banda del grupo carbonilo, lo que sugiere la obtención del producto deseado. En la Tabla 7.13 se ilustra la asignación de bandas principales, que demuestran que los resultados obtenidos mediante esta técnica concuerdan satisfactoriamente con los esperados.

Tabla 7.13. Resultados del análisis de IR* de la DFP

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3388	ν_s	ArC – H
2861	ν_{as}	C = C
1711	ν_s	C = O
1583	δ_s	ArN = R

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano

* Realizado en KBr.

7.2.3.2. Caracterización del complejo Mn-I₂

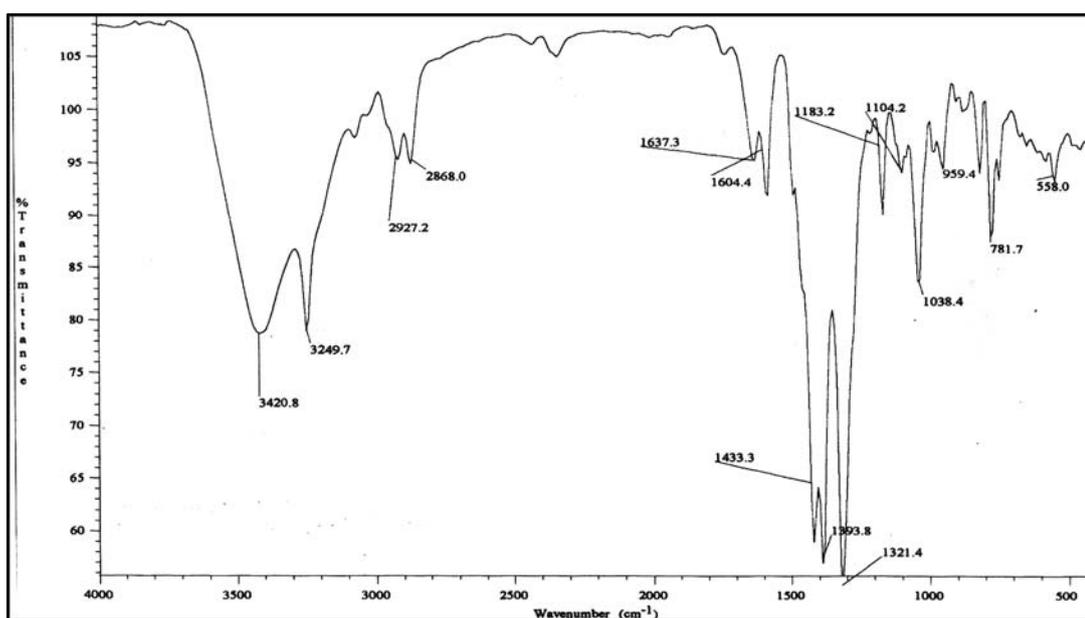
El complejo intermedio **Mn-I₂**, 3,6,9,12-diaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciotride cafano-2,12-dienomanganeso(II) se aisló como un sólido naranja con rendimiento de 57% y punto de descomposición de 294.8 °C, y se

caracterizó por análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo y por difracción de rayos X de monocristal.

Los resultados del análisis elemental realizado al complejo de manganeso(II) concuerdan con la siguiente fórmula molecular: $C_{23}H_{25}MnN_7O_6$ % experimental (% teórico): 49.99 (50.11)%C, 4.16 (4.52)%H, 17.07 (17.45)%N.

En el Espectro 7.8. de IR realizado a **Mn-I₂** se aprecia la presencia de las bandas características del grupo imino a 1637 cm^{-1} , la de la piridina a 1604 cm^{-1} , (ambas vibraciones de tensión en un plano) las correspondientes a las vibraciones de estiramiento N-H de aminas secundarias no asociada a 3420 cm^{-1} y asociada a 3249 cm^{-1} , así como la ausencia del grupo carbonilo, lo que sugiere que se llevó a cabo la condensación de base de Schiff y por lo tanto la obtención del complejo en forma de nitrato, debido a que el espectro también muestra las bandas correspondientes al anión nitrato.

Con respecto al anión nitrato, se observan bandas a 1393 cm^{-1} , asignable al modo de estiramiento asimétrico N-O de un grupo nitrato iónico, también, las bandas en torno a 750 , 820 , 1321 y 1433 cm^{-1} correspondientes, probablemente, a los grupos nitrato coordinados al manganeso(II). El anión nitrato presenta simetría trigonal plana y posee tres modos de IR activos, alrededor de 1390 , 830 y 720 cm^{-1} . Si el grupo nitrato se coordina al ion metálico la simetría disminuye, y las vibraciones de mayor y menor energía se desdoblan, pudiendo ser observadas hasta seis vibraciones infrarrojas¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ alrededor de 710 y 740 cm^{-1} , a 820 cm^{-1} , a 1030 cm^{-1} y a 1300 y 1500 cm^{-1} .



Espectro 7.8. Espectro IR del complejo **Mn-I₂**

La estructura del complejo **Mn-I₂** se logró determinar por difracción de rayos X de monocristal, los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de **Mn-I₂** en acetonitrilo. Los datos cristalográficos se presentan en la Tabla 7.14. De acuerdo a estos resultados se comprueba que la ciclocondensación se llevó a cabo exitosamente, demostrando que el manganeso en el complejo se encuentra coordinado a los cinco nitrógenos del ligando y a dos oxígenos, uno de ellos, correspondiente a un nitrato y el otro a una molécula de agua. La geometría en torno al átomo central se aproxima a la de una pirámide trigonal distorsionada¹⁴⁸ (, Figura 7.5). Los resultados obtenidos por IR y análisis elemental concuerdan con los obtenidos por rayos X.

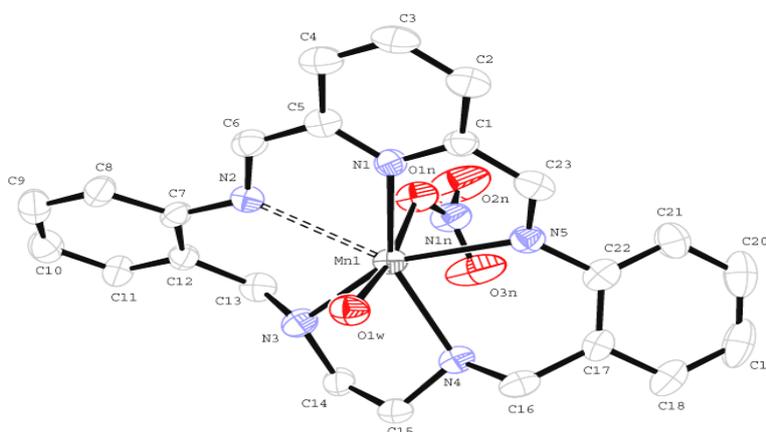


Figura 7.5. Estructura de Mn-I₂ determinada por difracción de rayos X de monocristal

Tabla 7.14. Datos cristalográficos de Mn-I₂

Datos Cristalográficos Mn-I ₂	
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₇ N ₇ O ₇ Mn
Color y forma	Naranja irregular
Tamaño del cristal	0.50 x 0.36 x 0.26 mm ³
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.583(2)\text{Å}$ $b = 11.708(2)\text{Å}$ $c = 13.772(3)\text{Å}$ $\alpha = 66.963^\circ$ $\beta = 78.198^\circ$ $\gamma = 80.772^\circ$
Volumen	1386.3(5) Å ³
Z	2
Peso fórmula	567.93
Densidad (calc.)	1.455 g.cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	0.535 mm ⁻¹
F(000)	630

El aislamiento del complejo de manganeso en el medio de reacción fue determinante ya que permitió modificar sustancialmente el procedimiento descrito en la bibliografía ^{54,55}, en donde **L7** se obtiene por reducción “*in situ*” del complejo intermedio **Mn-I₂**. El procedimiento utilizado en este trabajo mejoró las condiciones de reacción logrando obtener un mayor rendimiento y pureza del producto final.

7.2.3.3 Caracterización del macrociclo **L7**

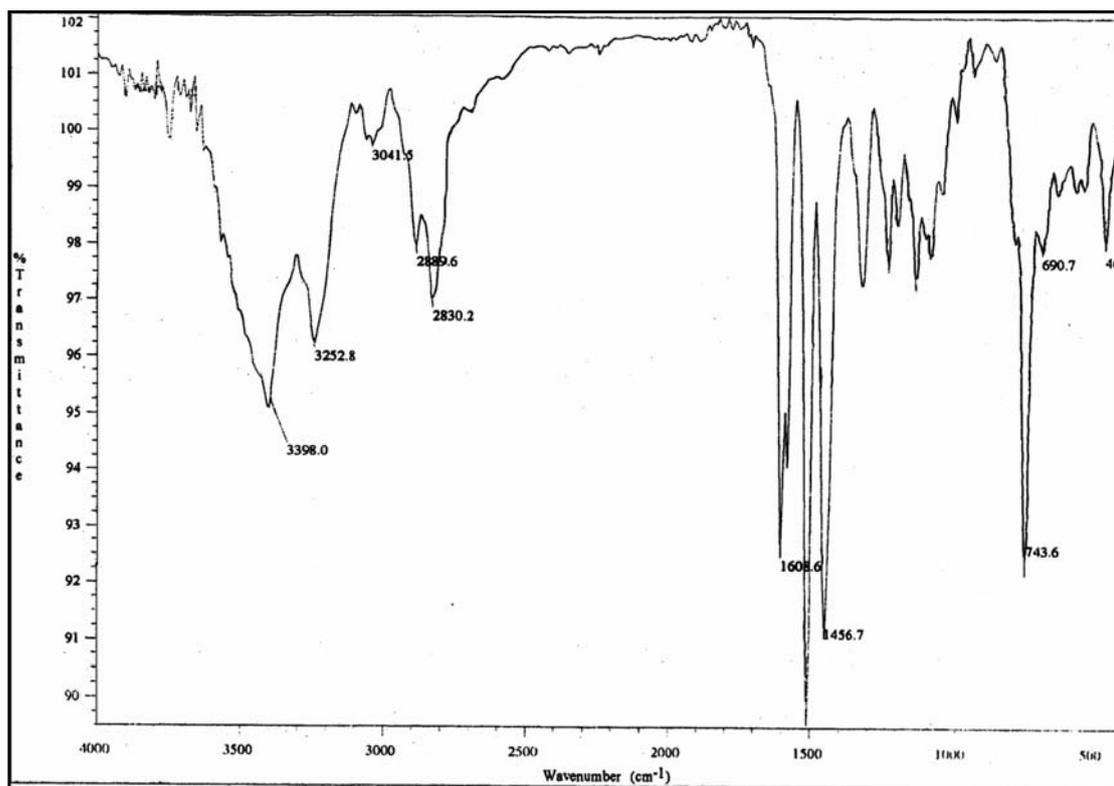
El ligando 3,6,9,12-tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclotridecafano (**L7**), se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 57% y punto de fusión de 189.6 °C. El ligando **L7** se caracterizó por análisis elemental y espectrometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y masas.

7.2.3.3.1. Análisis elemental

Los resultados obtenidos para **L7** mediante esta técnica concuerdan satisfactoriamente con los esperados para un macrociclo de 17 miembros N₅ poliaza lo que confirmó la estructura propuesta para el compuesto. Microanálisis C₂₃H₂₇N₅ % experimental (%teórico): 73.54 (73.63)%C, 7.41 (7.90)%H, 19.11 (18.61)%N.

7.2.3.3.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo

En el espectro 7.9 de IR correspondiente a **L7** se aprecia la desaparición de las bandas características del grupo imino y las del anión nitrato, así como la presencia de las bandas características de las aminas secundarias libre y asociada a 3398 y 3252 cm⁻¹, la banda de la piridina a 1608 cm⁻¹ presenta un desplazamiento a frecuencias menores respecto a la banda presente en **Mn-I₂**. Estos resultados indican que la reducción del grupo imino a amino se llevó a cabo satisfactoriamente y por consiguiente la obtención del producto deseado. En la Tabla 7.15 se observa la relación de bandas para el espectro.



Espectro 7.9. Espectro IR del ligando L7

Tabla 7.15. Resultados del análisis del IR* del macroligando L7

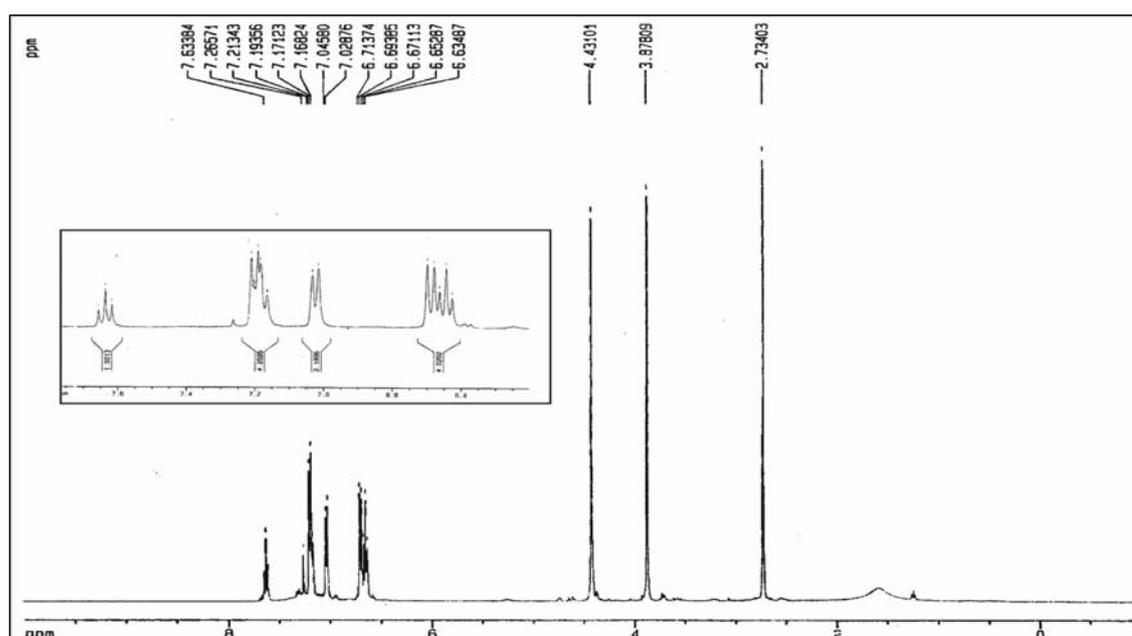
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3398	ν_{as}	N-H (libre)
3252	ν_s	N-H (asociada)
3041	ν_{as}	ArC-H
2889, 2830	ν_s, ν_{as}	C-H
1608	δ_s	ArN=R
1500 y 1456	δ_s	C=C Ar

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano
 * Realizado en KBr.

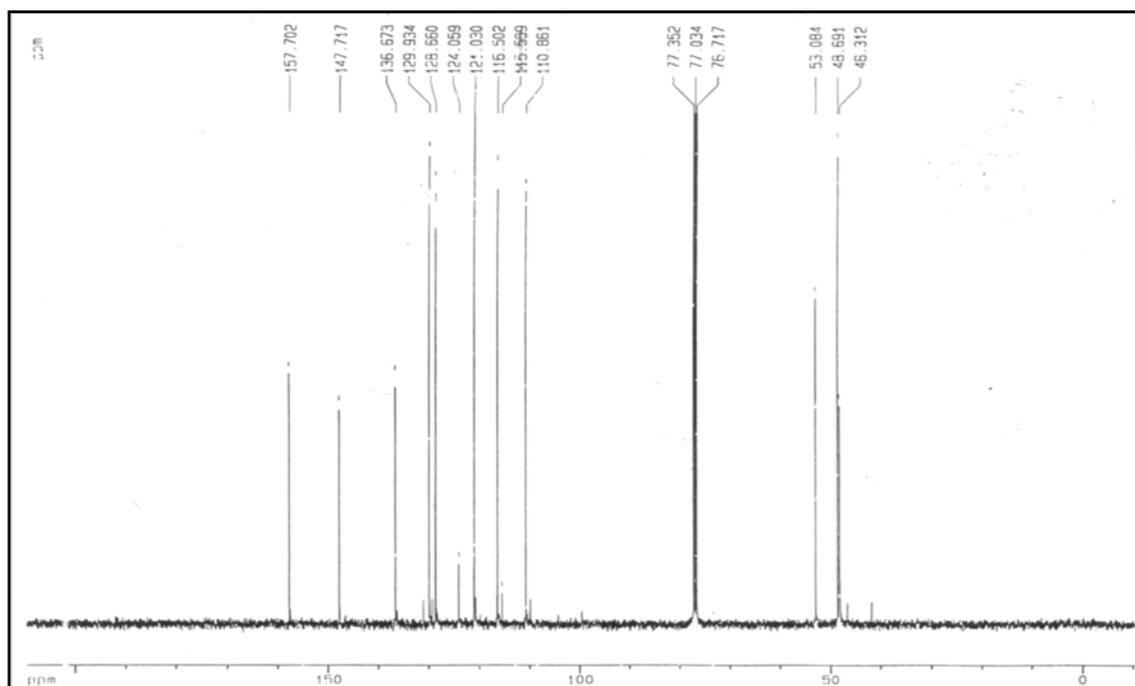
7.2.3.3.3. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear

En el Espectro 7.10 de ^1H RMN de **L7** registrado en cloroformo deuterado, se detectan señales para 9 tipos de protones diferentes que integran para un total de 23, sin incluir los 4 de las aminas secundarias, que como se comentó en la sección 7.2.1.3, no siempre se aprecian en los espectros (protones 5 y 13). En este compuesto, sus desplazamientos químicos, se asignaron a las pequeñas bandas anchas que aparecen a 4.7 y 1.60 ppm. La ausencia de la señal atribuible al protón azometínico $\text{C}=\text{N}$ indica que el ligando se obtiene en su forma reducida, situación que se corrobora con el espectro IR (Espectro 7.9). En la Tabla 7.16 se muestra la asignación de las señales, desplazamientos químicos y tipos de protones. Estos resultados son consistentes con la estructura propuesta para **L7**, con lo que se logra determinar la identidad del producto.

El espectro de ^{13}C RMN realizado a **L7** (Espectro 7.11), revela la presencia de 12 tipos de carbonos en su estructura, con diferentes ambientes químicos y por lo tanto diferentes desplazamientos en el espectro. Estos resultados confirman la estructura de **L7**. En la Tabla 7.16 se describe la asignación de las señales.



Espectro 7.10. Espectro ^1H RMN del macrociclo **L7**

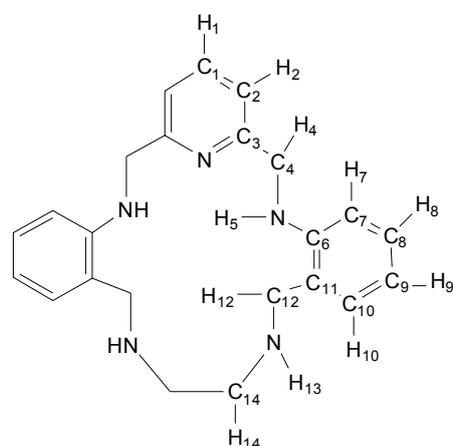


Espectro 7.11. Espectro ¹³C RMN del macrociclo L7

Tabla 7.16. Datos de ^1H RMN y ^{13}C RMN (δ ppm CDCl_3) del macroligando **L7**

Átomo asignado	^1H RMN δ (ppm)	^{13}C RMN δ (ppm)
1	7.63 (H, t, PyrH)	136.4
2	7.21 (2H, d, PyrH)	129.6
3		157.2
4	4.44 (4H, s, pyr- $\text{CH}_2\text{-NH}$)	53.4
6		147.8
7	7.05(2H, d, H Ar)	110.5
8	7.20(2H, t, H Ar)	128.3
9	6.71(2H, t H Ar)	120.8
10	6.66 (2H, d, H Ar)	116.2
11		124.7
12	3.88 (4H, s, Ar- CH_2N)	48.9
5 y13	1.52 (4H, b NH)*	
14	2.74(4H, s, NHCH_2)	48.6

* Protones asignados a las aminas



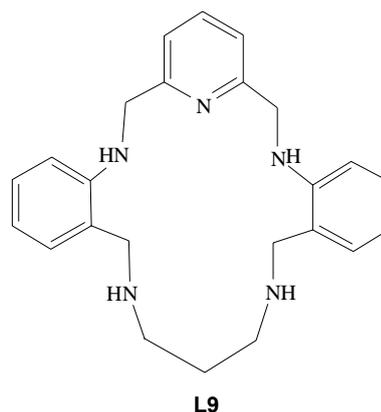
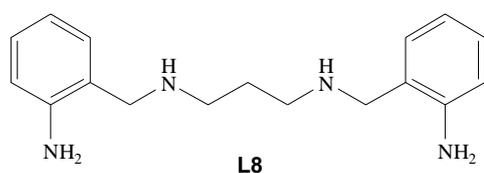
L7

7.2.3.3.4. Análisis por espectrometría de masas

El espectro de masas FAB^+ de **L7** muestra una señal intensa a 374 uma (Apéndice 5) que corresponde al peso molecular del macroligando más uno ($\text{L7}+\text{H}^+$), este resultado coincide con los obtenidos por análisis elemental y con el estudio espectrométrico de IR y RMN que refleja la integridad del compuesto.

7.3. MACROLIGANDOS L8 Y L9

- *N,N'*-Bis(2-aminobencil)-1,3-propanodiamina (**L8**)
- 3,6,10,13-Tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3) piridinaciclodecateradecafano (**L9**)



7.3.1. Macroligando L8

El macroligando **L8** se obtiene mediante reducciones selectivas de los grupos imino y nitro presentes en **L2**, utilizando NaBH_4 y $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como agentes reductores respectivamente. En la primera reducción se obtiene el intermediario *N,N'*-bis(2-nitrobencil)-1,3-propanodiamina (**I₃**) y con la segunda el compuesto **L8**.

7.3.1.1. Caracterización de I₃

La amina generada en la primera reducción, *N,N'*-bis(2-nitrobencil)-1,3-propanodiamina (**I₃**), se obtiene como un aceite amarillento. Para su purificación y posterior caracterización se preparó su hidrocloreto, por precipitación con HCl en medio etanólico, que se aisló como un sólido cristalino con un 70 % de rendimiento y punto de descomposición de 219.5°C.

El análisis elemental para el hidrocloreto del intermediario **I₃** proporciona los siguientes resultados, Microanálisis $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ % experimental (% teórico):

49.02 (48.93) %C, 4.80 (5.31) %H, 13.60 (13.43) %N, con lo que se comprueba la identidad del compuesto.

En el espectro IR del hidrocloreto de I_3 (Apéndice 5) se aprecian las señales características de las sales de amina secundaria a 3434, 2953 y 2677 cm^{-1} , la de los grupos nitro a 1532 cm^{-1} y a 1354 cm^{-1} así como, la ausencia de la banda perteneciente al grupo imino. Estos resultados confirman que la reducción selectiva del grupo imino se lleva a cabo sin alterar los grupos nitro presentes. La asignación de las señales se describen en la Tabla 7.17.

Tabla 7.17. Resultados del análisis de IR* del hidrocloreto de I_3

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3485, 3430	ν_{as}	NH
3100	ν_{s}	CH_2
2947, 2679, 2569	$\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}$	NH_2^+
1519	ν_{as}	NO_2
1341	ν_{s}	NO_2

ν_{s} Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico

*Realizado en KBr.

Por evaporación lenta de una disolución de la sal de I_3 en etanol se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (Figura 7.6), con lo que se confirma la obtención del compuesto. En la Tabla 7.18 se encuentran descritos los datos cristalográficos.

Tabla 7.18. Datos cristalográficos de I₃

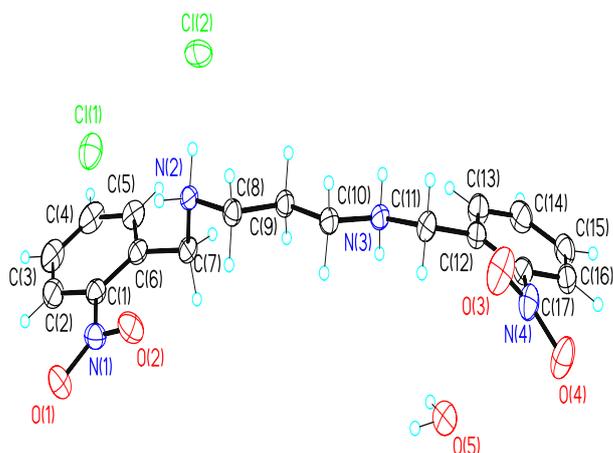


Figura 7.6. Estructura de I₃ determinada por difracción de rayos X de monocristal

Datos cristalográficos I ₃	
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₆
Color y forma	Sin color Irregular
Tamaño del cristal	0.5 x 0.5 x 0.4 mm ³
Sistema cristallino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.630(3) \text{ \AA}$ $b = 11.449(4) \text{ \AA}$ $c = 11.629(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 116.353(17)^\circ$ $\beta = 92.09(2)^\circ$ $\gamma = 98.82(1)^\circ$
Volumen	1010.2(6) Å ³
Z, Z'	2, 1
Peso fórmula	453.30
Densidad (calc.)	1.431 g.cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	0.358 mm ⁻¹
F(000)	456

Los estudios realizados a I₃ avalan la integridad del material de partida para la obtención de L8 el cual se aísla en forma de aceite.

7.3.1.2. Caracterización de L8

El ligando acíclico **L8** se obtuvo como un aceite rojizo con 73% de rendimiento en crudo, se intentó formar su hidrocloreto, disolviendo el aceite en diferentes disolventes y agregando HCl concentrado. Al no observarse la formación de sólido, la mezcla se llevó a sequedad y se obtuvo un líquido denso, estable a temperatura ambiente, con características similares a las de un líquido iónico, como se mencionará más adelante en el capítulo 8 de aplicaciones.

7.3.1.2.1. Identificación de grupos funcionales

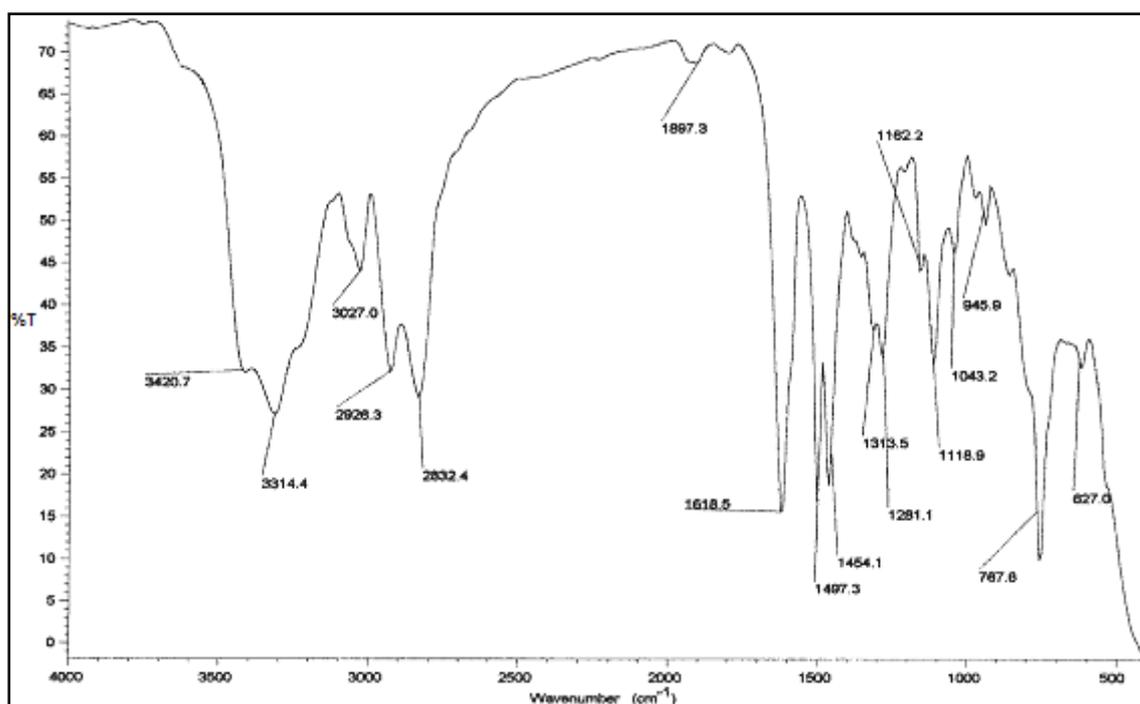
Se utilizó la prueba con disulfuro de carbono para la identificación de aminas en el ligando **L8**, la 1,3-propanodiamina se usó como testigo, observándose en ambos casos de inmediato la formación del ditiocarbamato correspondiente y al adicionarles AgNO_3 , la formación de un precipitado negro de Ag_2S , indicando por un lado, la presencia de aminas primarias en **L8**, y por otro lado, que la reducción de los grupos nitro se llevó a cabo exitosamente dando lugar a la formación del producto esperado.

7.3.1.2.2. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental realizado a la sal de **L8** concuerdan con la fórmula molecular propuesta: $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4$ % experimental (% teórico): 71.32 (71.81)% C, 20.20 (19.71)% H, 8.10 (8.42)% N.

7.3.1.2.3. Análisis por espectrometría de infrarrojo

En el Espectro 7.12 correspondiente a **L8**, se aprecian los resultados esperados, debido a que no hubo evidencia de las bandas características de los grupos nitro en el espectro (bandas intensas aproximadamente en 1530 y 1350 cm^{-1}), y si se observan las señales pertenecientes a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica N-H de aminas primarias a 3420 cm^{-1} y 3314 cm^{-1} , lo que refleja que se llevó a cabo la reducción de los grupos nitro y la formación del compuesto esperado. La asignación de bandas se da en la Tabla 7.19.



Espectro 7.12. Espectro IR del ligando **L8**

Tabla 7.19. Resultados del análisis de IR* del macroligando **L8**

ν cm^{-1}	Tipo de vibración	Grupo funcional
3420, 3314	ν_s, ν_{as}	-NH ₂ (ArN – H)
2926, 2832	ν_s y ν_{as}	-CH ₂
1618	δ_s	-N – H
1497	ν_s	-C=C Ar
1454	δ_s	-CH ₂
1281	ν	-C-N Ar (NH ₂)

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano
*Realizado en KBr.

7.3.1.2.4. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear

El espectro de ¹H RMN correspondiente al ligando **L8** resultó más complicado de lo esperado, debido probablemente, a que la presencia de un metilo más en

su estructura en comparación con **L5**, le da más flexibilidad a la cadena alquílica. Esto provoca que se den acoplamientos a distancia, ocasionado por protones geminales aparentemente equivalentes.

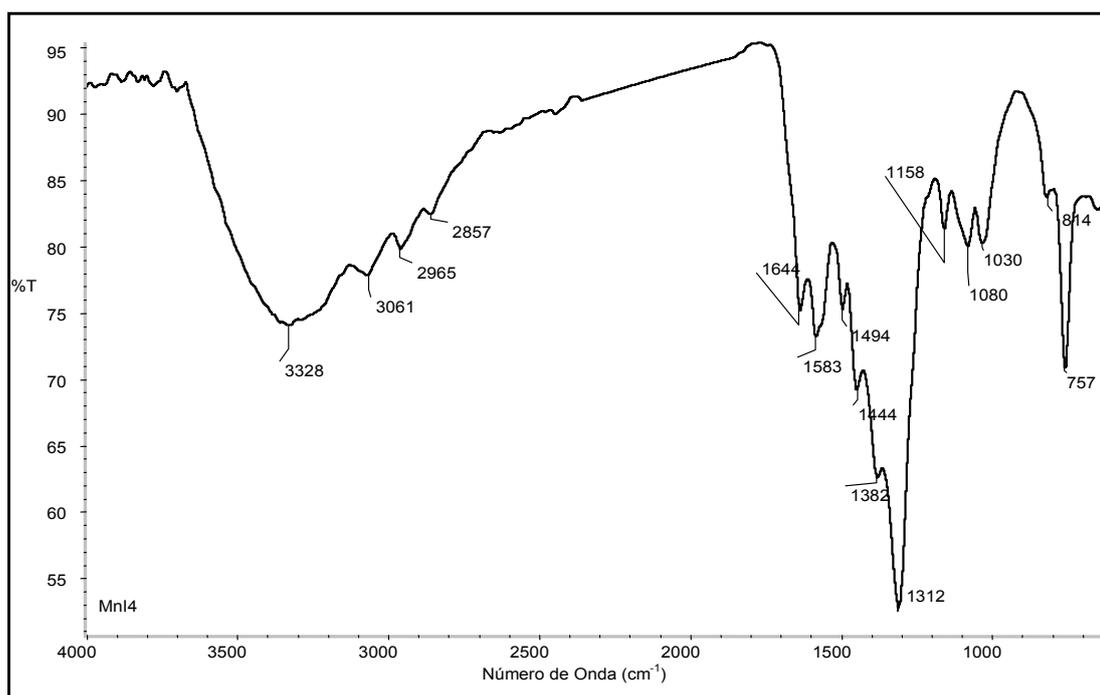
7.3.2. Macroligando **L9**

El ligando cíclico **L9** se sintetiza mediante la ciclocondensación entre **L8** y DFP, la reacción se lleva a cabo por “plantilla” utilizando Mn(II) como agente de ciclación, obteniéndose primeramente el complejo intermedio de manganeso (**Mn-I₄**). Posteriormente, mediante reducción de los grupos iminos del complejo se aísla el ligando **L9** libre de metal, procedimiento descrito en la sección 6.4.5. El compuesto se purifica mediante una doble recristalización con acetato de etilo y etanol respectivamente.

7.3.2.1. Caracterización de **Mn-I₄**

El complejo intermedio **Mn-I₄**, 3,6,10,13-diaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinacicotetradecafano-2,13-dienomanganeso(II) se obtiene como un líquido naranja. Se hicieron intentos por obtener el compuesto sólido para caracterizarlo adecuadamente, variando el disolvente de reacción, sin embargo en todas las situaciones se obtuvo de naturaleza líquida.

En el Espectro 7.13 obtenido de **Mn-I₄**, se destaca la ausencia del grupo carbonilo así como la presencia de la señal debida al grupo imino a 1644 cm^{-1} , lo que confirma que la condensación tuvo lugar. También se observa una banda a 3328 cm^{-1} , la cual pertenece a vibraciones de tensión N-H de aminas secundarias. Las señales correspondientes al nitrato a 1312 , 1080 , 1030 y 814 cm^{-1} , sugieren que al menos uno de los nitratos se encuentre dentro de la esfera de coordinación en el complejo. Los resultados anteriores indican la obtención del complejo **Mn-I₄**.



Espectro 7.13. Espectro IR del complejo **Mn-I₄**

La identificación de **Mn-I₄** resultó importante ya que validó la integridad del material de partida para la obtención de **L9** que se aisló como un sólido.

7.3.2.2. Caracterización del macroligando **L9**

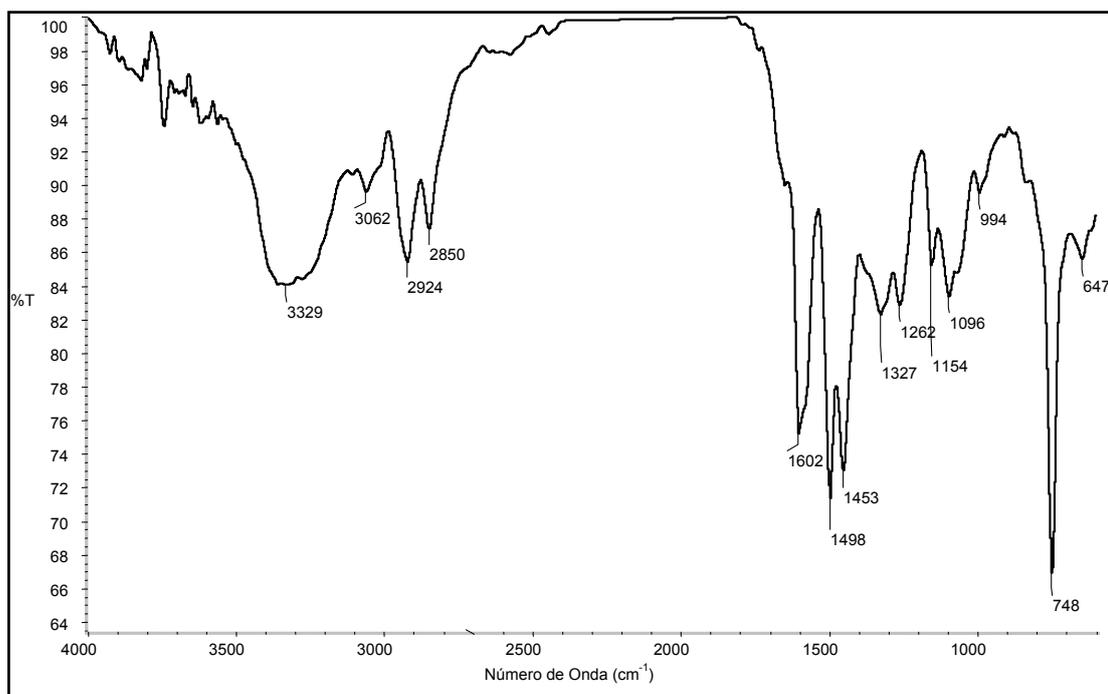
La reducción de los grupos imino en **Mn-I₄** con NaBH₄, da lugar al ligando 3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciotetradecafano (**L9**), el cual se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 46% y punto de descomposición de 123.5 °C. El ligando se caracteriza por análisis elemental, espectrometría de IR y masas.

7.3.2.2.1. Análisis elemental

Los resultados obtenidos para **L9** mediante esta técnica concuerdan con la fórmula molecular propuesta para un macrociclo de 18 miembros N₅ poliaza. Microanálisis C₂₄H₂₉N₅ % experimental (% teórico): 73.10 (74.41)%C, 7.41 (7.52)%H, 17.53 (18.11)%N.

7.3.2.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo

En el Espectro 7.14 de IR realizado a **L9**, se aprecia la ausencia de las bandas características del grupo imino y las del anión nitrato, así como la presencia de la banda característica de estiramiento de aminas secundarias a 3329 cm^{-1} y de la piridina a 1602 cm^{-1} , con un desplazamiento a frecuencias menores con respecto a las que aparecen en **Mn-I4**. Estos resultados revelan que la reducción del grupo imino a amino se lleva a cabo satisfactoriamente y por consiguiente la obtención del producto deseado. La asignación de señales características se resume en la Tabla 7.20.



Espectro 7.14. Espectro IR del macroligando **L9**

Tabla 7.20. Resultados del análisis de IR* del macroligando **L9**

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3329	ν	N–H
3062	ν_{as}	ArC – H
2924, 2850	$\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}$	C-H
1602	δ_{s}	ArN = R
1498 y 1453	δ_{s}	C=C Ar

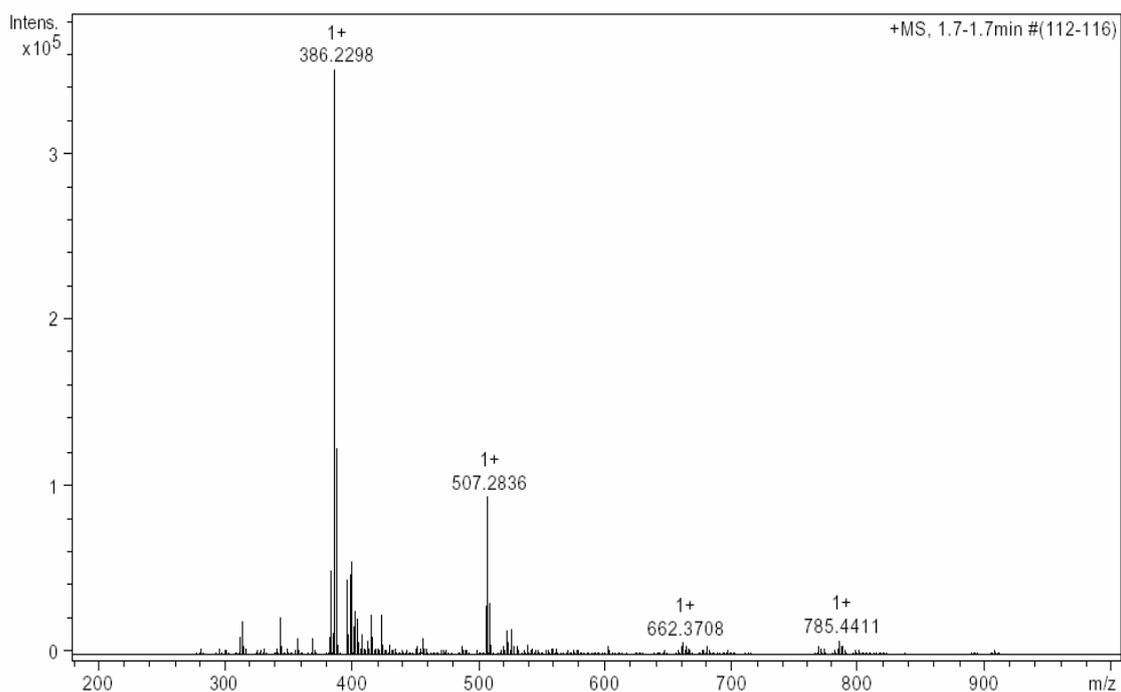
ν_{s} Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_{s} Torsión en un plano
*Realizado en KBr.

7.3.2.2.3. Análisis por espectrometría de resonancia magnético nuclear

El espectro de ^1H RMN, registrado en cloroformo deuterado para **L9**, resultó más complicado de lo esperado, debido probablemente a las mismas razones descritas en la sección 7.3.1.2.4. Además, el compuesto aparentemente simétrico presenta dos centros quirales que pueden dar lugar a mezclas de diastereómeros complicando aun más el espectro.

7.3.2.2.4 Análisis por espectrometría de masas

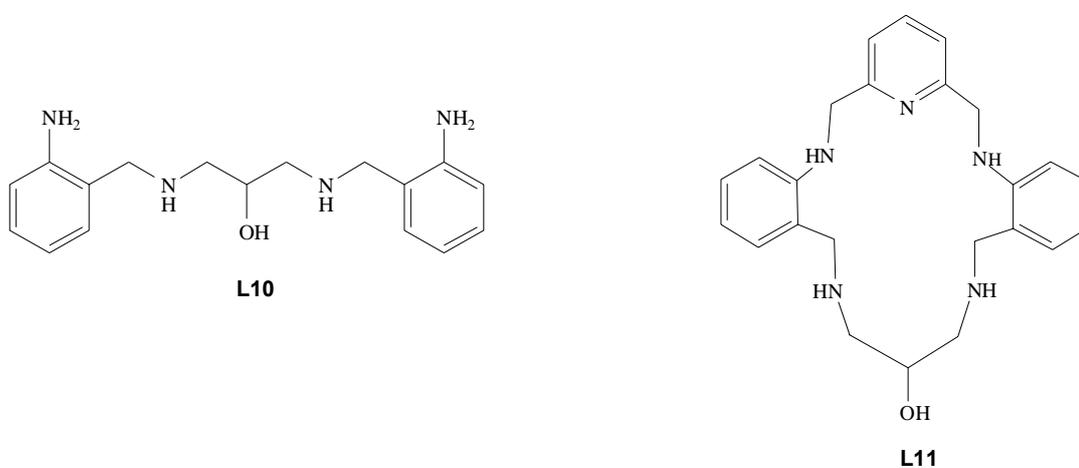
En el Espectro 7.15 de masas ESI-TOF para **L9**, se aprecia un pico a 386 uma correspondiente al peso molecular del ligando menos dos protones (**L9**–2H)⁺. Este resultado junto con los obtenidos por análisis elemental y los del estudio espectrométrico de IR, los cuales indican que el producto **L9** se obtiene con éxito.



Espectro 7.15. Espectro masas ESI-TOF del ligando **L9**

7.4. MACROLIGANDOS L10 Y L11

- *N,N'*-Bis(2-aminobencil)-1,3-diamino-2-propanol (**L10**)
- 8-Hidroxi-3,6,10,13-Tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)piridinaciclote-tradecafano (**L11**)



7.4.1. Macroligando L10

Mediante reducciones selectivas de los grupos imino y de los grupos nitro presentes en **L3**, se obtiene el macroligando acíclico **L10**; se utiliza NaBH_4 y $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ como agentes reductores respectivamente, tal y como se comentó en la sección 6.4.6 del capítulo 6 de la parte experimental. En la primera reducción se obtuvo el intermediario *N,N'*-bis(2-nitrobencil)1,3-diamino-2-propanol (**I₅**) y en la segunda el receptor **L10**.

7.4.1.1 Caracterización de I₅

El intermediario **I₅** se obtuvo como un aceite rojizo y para su purificación se preparó en su hidrocioruro, precipitándolo con HCl en medio etanólico que se logró aislar como un sólido cristalino con un 47% de rendimiento y punto de descomposición de 221.0 °C .

El análisis elemental para el hidrocioruro del intermediario **I₅** proporciona los siguientes resultados Microanálisis: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ % experimental (% teórico): 47.44 (47.12) %C, 4.65 (5.12)% H, 13.54 (12.93)% N, con lo que se comprueba la identidad del producto.

En el espectro de IR (Apéndice 5), del hidrocioruro de **I₅**, se observa la ausencia del grupo imino y la presencia de las bandas características del grupo nitro a 1341 cm^{-1} y 1519 cm^{-1} lo que indica que la reducción con NaBH_4 resulta selectiva para el primer grupo, también se puede apreciar la banda a 3484 cm^{-1} atribuible al grupo hidroxilo, que enmascara la presencia de la señal de la amina generada por la reducción del grupo imino. Estos resultados son congruentes con la estructura propuesta para **I₅**. La asignación de señales se describe en la Tabla 7.21.

Tabla 7.21. Resultados del análisis de IR* del hidrocloreuro de **I₅**

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3484	ν_{as}	OH
3428	ν_{s}	NH
2961, 2677, 2568	$\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}$	NH_2^+
1519	ν_{as}	NO_2
1341	ν_{s}	NO_2

ν_{s} Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico

*Realizado en KBr.

Los estudios realizados a **I₅** resultan importantes ya que validan la integridad del material de partida para la obtención de **L10** el cual es aislado como un aceite.

7.4.1.2. Caracterización de **L10**

El ligando acíclico **L10** se obtiene como un aceite rojizo con 72% de rendimiento en crudo; se intentó formar su hidrocloreuro disolviendo el aceite en diferentes disolventes y agregando HCl concentrado; al no observarse la formación de sólido, la mezcla se llevó a sequedad y se obtuvo un líquido denso, estable a temperatura ambiente, con características similares a las de un líquido iónico, tal y como se mencionará más adelante en el capítulo 8 de aplicaciones. **L10** se caracteriza por identificación de grupos funcionales, análisis elemental y espectrometría de infrarrojo.

7.4.1.2.1. Identificación de grupos funcionales

Al aceite obtenido de **L10**, se le aplican pruebas para identificar aminas primarias y alcoholes, utilizando la prueba del disulfuro de carbono y la del nitrato de cerio(IV) y amonio respectivamente. Para ambas pruebas se utiliza como testigo al 1,3-diamino-2-propanol, además, dado que se conoce sin lugar a dudas la estructura del ligando **L3** (sección 7.1.1.5), en la prueba para identificar alcoho-

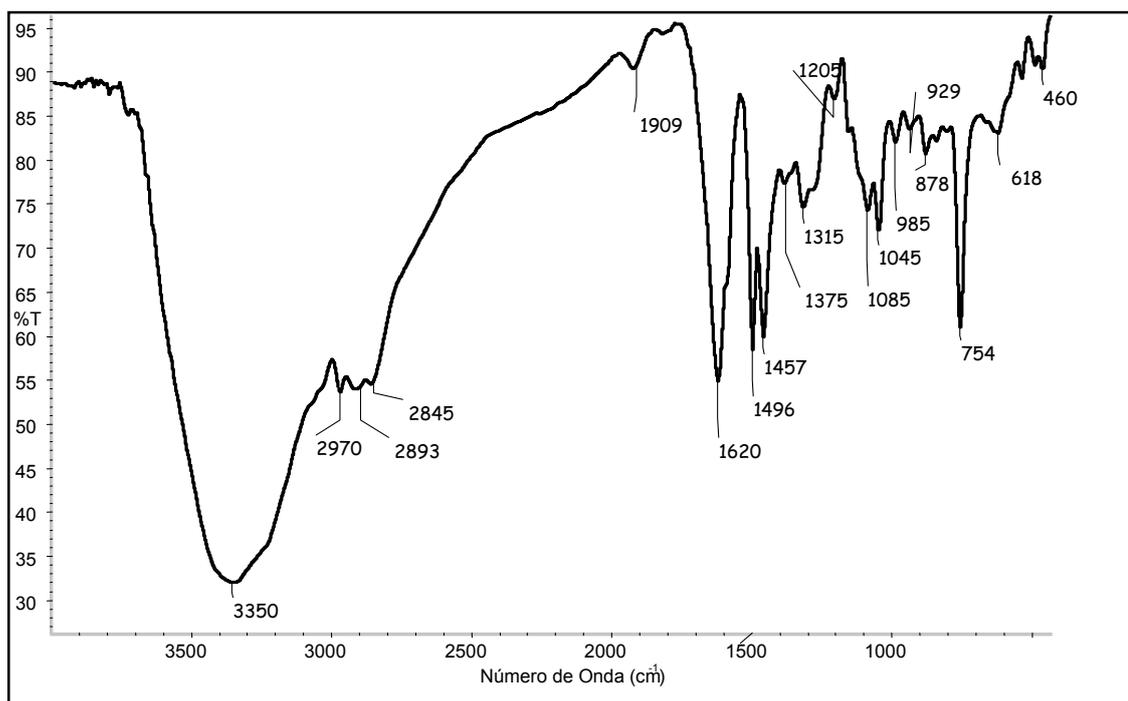
les también se recurre a éste como testigo. Los resultados obtenidos tanto para aminas como para alcoholes resultan positivos, lo que indica que los grupos nitro presentes en **I₅** se redujeron y que el grupo hidroxilo se mantiene en el transcurso de la reacción.

7.4.1.2.2. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental realizado a **L10** concuerdan con la estructura propuesta ya que los resultados experimentales y los teóricos no difieren en más de una unidad en el porcentaje de cada elemento. Microanálisis $C_{17}H_{26}N_4O$ % experimental (% teórico): 67.76 (67.50)% C, 7.86 (8.67)% H, 18.6 (18.53)% N.

7.4.1.2.3. Análisis por espectrometría de infrarrojo

En el Espectro 7.16 de IR realizado **L10** se observa la ausencia de las bandas correspondientes al grupo nitro, por lo que se puede decir que la reducción con $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ ocurre satisfactoriamente, no obstante, la banda característica de las aminas se ve enmascarada por la señal del grupo hidroxilo a 3350 cm^{-1} , también se observa una banda a 1620 cm^{-1} que indica una vibración de flexión de aminas secundarias, estos resultados sugieren que se ha formado el compuesto esperado. La asignación de señales se muestra en la Tabla 7.22.



Espectro 7.16. Espectro IR del ligando L10

Tabla 7.22. Resultados del análisis de IR* del macroligando L10

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3350	ν_s	**OH, -NH ₂ (ArN - H)
2970	ν_s	C-H Ar
2893, 2845	ν_s y ν_{as}	-CH ₂
1620	δ_s	-N - H
1496	ν_s	-C=C Ar
1457	δ_s	-CH ₂

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano

*Realizado en KBr.

**Probable enmascaramiento de la banda del NH por la del OH

7.4.2. Macroligando L11

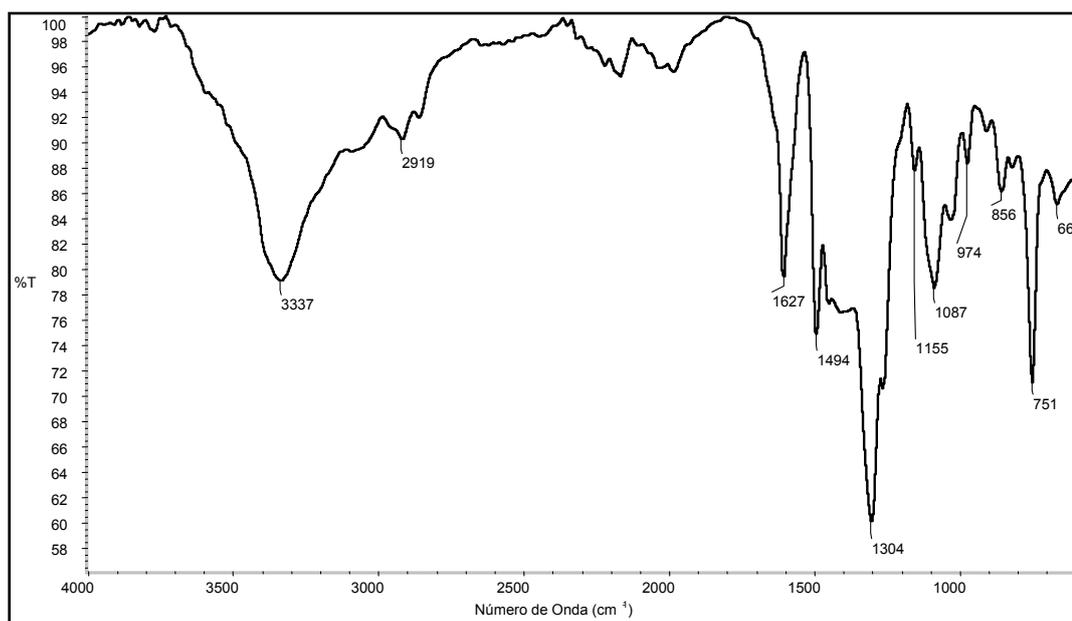
El ligando **L11** se obtiene mediante la ciclocondensación por “plantilla” entre **L10** y DFP, utilizando Mn(II) como agente de ciclación. Primeramente es aislado el complejo intermedio nitrato de 8-hidroxi-3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinacicotetradecafano-2,13-dienomanganeso(II) (**Mn-I₆**) y mediante la reducción de los grupos imino presentes en éste, se obtiene el ligando reducido (**L11**) libre de metal, procedimiento descrito en el capítulo 6 de la parte experimental sección 6.4.7.

7.4.2.1 Caracterización de Mn-I₆

El análisis elemental realizado a **Mn-I₆** muestra coincidencia entre los resultados experimentales y los calculados para la estructura propuesta, determinando que el compuesto se ha formado tal y como se esperaba. Microanálisis C₂₄H₂₉N₇O₇Mn, % experimental (% teórico): 50.92 (49.47)%C, 4.94 (5.02)%H, 16.12 (16.80)%N.

En el Espectro 7.17 correspondiente a **Mn-I₆**, se aprecia la ausencia del grupo carbonilo, y la presencia de una banda correspondiente al C=N de la piridina a 1608 cm⁻¹, la señal esperada del grupo imino no aparece, probablemente se ha desplazado a frecuencias menores por la interacción con el ion metálico y se encuentra enmascarada por la de la piridina. También se observa una banda a 3337 cm⁻¹, que pertenece a vibraciones de tensión del grupo hidroxilo, así como las señales correspondientes al nitrato a 1304, 1257, 1155, 856 y 751 cm⁻¹, con lo que se propone la probable coordinación del nitrato al manganeso(II).

La caracterización de **Mn-I₆** es significativa ya que valida la integridad del material de partida para la obtención de **L11**, el cual se obtiene como un sólido.



Espectro 7.17. Espectro ATR del complejo **Mn-I₆**

7.4.2.2. Caracterización de L11

El macroligando **L11** se obtuvo por reducción del grupo imino en **Mn-I₆**, aislándose como un sólido color crema con un 35% de rendimiento. **L11** se caracteriza por análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo.

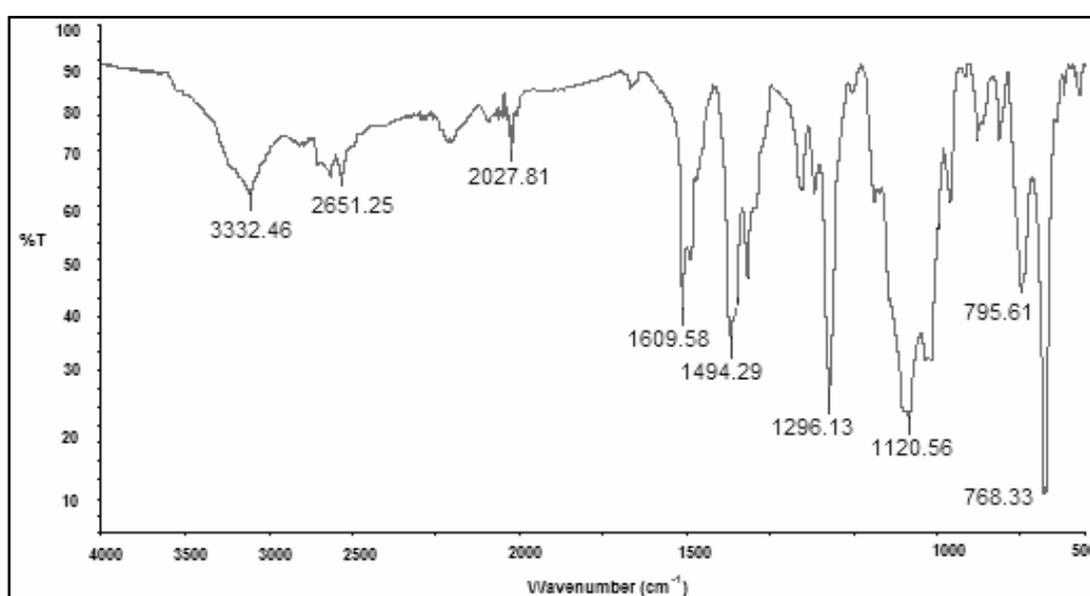
7.4.2.2.1. Análisis elemental

La estructura propuesta para **L11** de un macrociclo de 14 miembros tipo polioxaaza es avalada por los resultados obtenidos por el análisis elemental realizado al ligando, ya que los % calculados para cada uno de los elementos para dicha estructura concuerdan con los obtenidos experimentalmente. Microanálisis $C_{24}H_{29}N_5O$ % experimental (% teórico): 69.99 (71.40)%C, 6.26 (7.24)%H, 17.07(17.36)%N.

7.4.2.2.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo

En el Espectro 7.18 de IR realizado a **L11**, se aprecia la desaparición de las bandas características del grupo imino y las del anión nitrato, así como la permanencia de una banda ancha a 3332 cm^{-1} característica del estiramiento del

grupo hidroxilo, no observándose claramente la de las aminas secundarias debido al enmascaramiento de las mismas por esta señal. También se detecta una banda a 1609 cm^{-1} correspondiente a C=N de la piridina, con un ligero desplazamiento a frecuencias menores con respecto a las que aparecen en **Mn-I₆**. Estos resultados revelan que la reducción del grupo imino a amino se lleva a cabo satisfactoriamente y por consiguiente la obtención del producto deseado. La asignación de bandas se muestra en la Tabla 7.23.



Espectro 7.18. Espectro ATR del ligando **L11**

Tabla 7.23. Resultados del análisis del ATR del macroligando **L11**

$\nu\text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3332	ν	O-H
3059	ν_{as}	ArC – H
2850, 2651	ν_s, ν_{as}	C-H
1609	δ_s	ArN = R
1494 y 1455	δ_s	C=C Ar

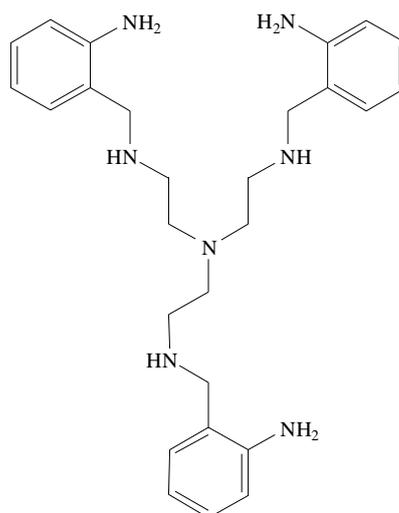
ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano

7.4.2.2.3. Análisis por espectrometría de resonancia magnético nuclear

El espectro de ^1H RMN, realizado a **L11**, resultó complicado para su interpretación, muy probablemente debido a acoplamientos a distancia como es el caso de **L9** (sección 7.3.3.3. de este capítulo), además de que en este compuesto al poseer un OH libre, es muy posible que de lugar a asociaciones.

7.5. MACROLIGANDO L12

- Tris-[2-(2-aminobencil)aminoetil]amina (**L12**)



L12

El macroligando **L12** se sintetizó por reducción selectiva utilizando NaBH_4 como agente reductor del grupo imino presente en **L4** obteniéndose el intermediario tris-[2(2-nitrobencil)aminoetil]amina (**I7**) y posteriormente con $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para reducir los grupos nitro, tal como se describió en el apartado 6.4.8 del capítulo 6 de experimental.

7.5.1. Caracterización de I₇

El intermediario I₇ se obtiene como un aceite rojizo y se caracteriza como su hidrocloreto que es aislado como un sólido blanco, con un rendimiento del 79% y punto de fusión de 233.0° C.

El análisis elemental realizado a la sal de I₇ concuerda con los porcentajes teórico y experimental para una fórmula molecular de C₂₇H₃₇N₇O₆Cl₄ % experimental (% teórico): 47.27 (46.50)% C, 5.23 (5.35)% H, 14.81 (14.06)% N.

En el espectro IR obtenido de I₇ (Apéndice 5) se aprecian las bandas características de estiramiento de las aminas a 3418 cm⁻¹, las de sales de aminas secundarias a 2728 y 2626 cm⁻¹ y las de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo nitro a 1521 y 1340 cm⁻¹, así como, la ausencia de las señales del grupo imino, lo que sugiere que la reacción de reducción del grupo imino se da con éxito. La asignación de señales se muestra en la Tabla 7.24.

Tabla 7.24. Resultados del análisis de IR* del hidrocloreto de I₇

ν cm ⁻¹	Tipo de vibración	Grupo funcional
3418	ν_{as}	NH
2952, 2728, 2626	ν_s, ν_{as}	NH ₂ ⁺
1521	ν_{as}	NO ₂
1340	ν_s	NO ₂

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico
* Realizado en KBr

7.5.2. Caracterización de L12

La reducción selectiva de los grupos nitro de la molécula de I₇ lleva a la formación de un aceite rojizo correspondiente a L12, con un rendimiento en crudo del 55%. Se intentó precipitar el hidrocloreto de L12, disolviendo el aceite en diferentes disolventes y agregando HCl concentrado; al no observarse la formación

de sólido, la mezcla se llevó a sequedad quedando un líquido denso, soluble en agua, estable a temperatura ambiente con características de un líquido iónico. **L12** se caracterizó por identificación de grupos funcionales, análisis elemental y espectrometría de infrarrojo.

7.5.2.1. Identificación de grupos funcionales

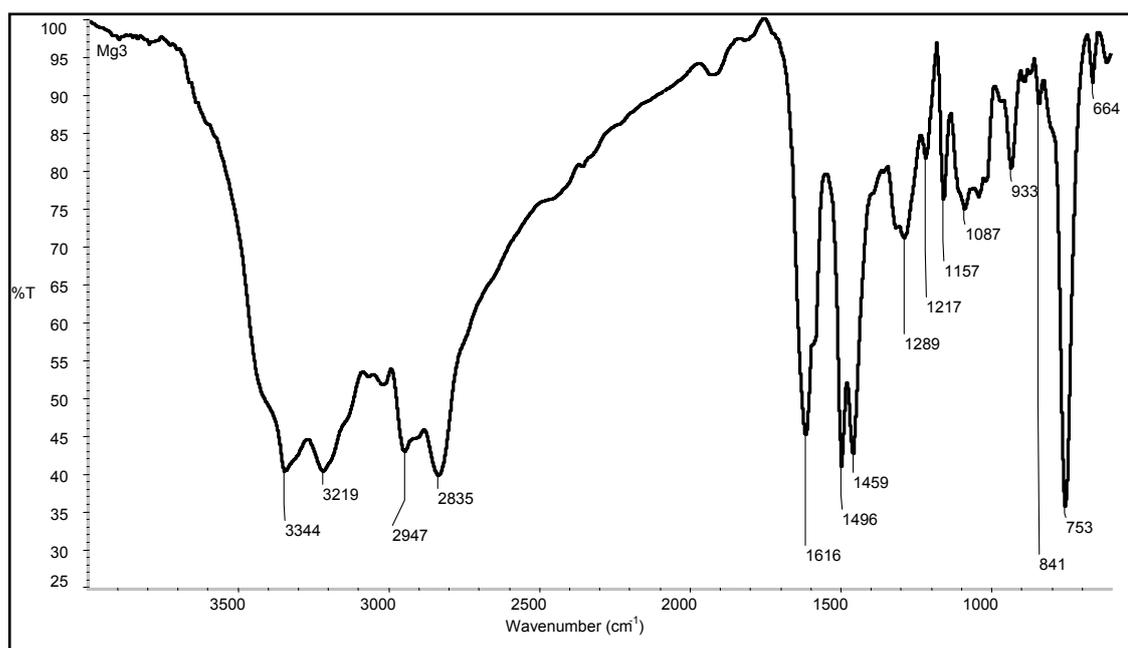
Al macroligando **L12**, se le hicieron pruebas para identificar aminas primarias con disulfuro de carbono utilizando TREN como testigo, dando positivo para ambos.

7.5.2.2. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental realizado a **L12** concuerdan con la estructura propuesta ya que los resultados experimentales y los teóricos coinciden adecuadamente porque las diferencias entre éstos no difieren en más de una unidad en el porcentaje de cada elemento. Microanálisis $C_{27}H_{39}N_7$ % experimental (% teórico): 70.70 (70.28)%C, 7.46 (8.45)% H, 21.46 (21.21)% N.

7.5.2.3. Análisis por espectrometría de infrarrojo

En el Espectro 7.19 de IR obtenido de **L12**, se puede observar que las características más relevantes comparadas con el espectro de **I7** son la ausencia de las bandas correspondientes del grupo nitro, y la presencia de las bandas para aminas primarias, que a diferencia de las secundarias se observa claramente un desdoblamiento de la misma a 3344 y 3219 cm^{-1} , lo que pone de manifiesto la reducción de grupos nitro a amino, siendo estos resultados consistentes con la estructura esperada. La asignación de señales se observa en la Tabla 7.25.



Espectro 7.19 Espectro IR del macroligando L12

Tabla 7.25. Resultados del análisis de IR* del macroligando L12

$\nu \text{ cm}^{-1}$	Tipo de vibración	Grupo funcional
3344	ν_{as}	N-H
3219	ν_{s}	N-H
2947, 2835	$\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{as}}$	C-H
1616	δ_{s}	-N-H
1496 y 1459	δ_{s}	C=C Ar

ν_{s} Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_{s} Torsión en un plano
* Realizado en KBr.

7.5.2.4. Análisis por espectrometría de resonancia magnético nuclear

El espectro de ^1H RMN correspondiente a L12 resultó muy complejo para su interpretación, probablemente debido a la cantidad de grupos amino presentes en el compuesto, lo que provoca que haya asociaciones y acoplamiento a distancia.

7.6. REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Las reacciones de formación de complejos de todos los ligandos se llevaron a cabo por reacción directa, a temperatura ambiente, entre disoluciones del ligando correspondiente y diferentes sales metálicas en relación equimolar. En el caso de **L1** y, de acuerdo con sus características estructurales, las reacciones se enfocaron a preparar complejos metálicos que pudieran aplicarse en la modificación química de electrodos^{2,38-46}; especialmente en el caso de los complejos de Ni**L1** y Co**L1** se utilizaron sulfatos de los metales, dada la naturaleza del medio donde se iba a probar su potencialidad como modificadores. Estos complejos se formaron en condiciones de reflujo, lo que abrió el camino para sintetizar receptores que pudieran formar complejos a temperatura ambiente.

La mayoría de los ligandos obtenidos en esta tesis cumplieron con la condición anterior, formando complejos a temperatura ambiente, situación requerida para aplicarse posteriormente en la extracción de metales pesados en medios contaminados. Los complejos sintetizados se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, masas y difracción de rayos X de monocristal, en los casos donde se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por esta técnica. Los espectros de IR, RMN y masas de los complejos se encuentran en el Apéndice 5, a manera de ejemplo se muestran algunos de ellos en las siguientes secciones.

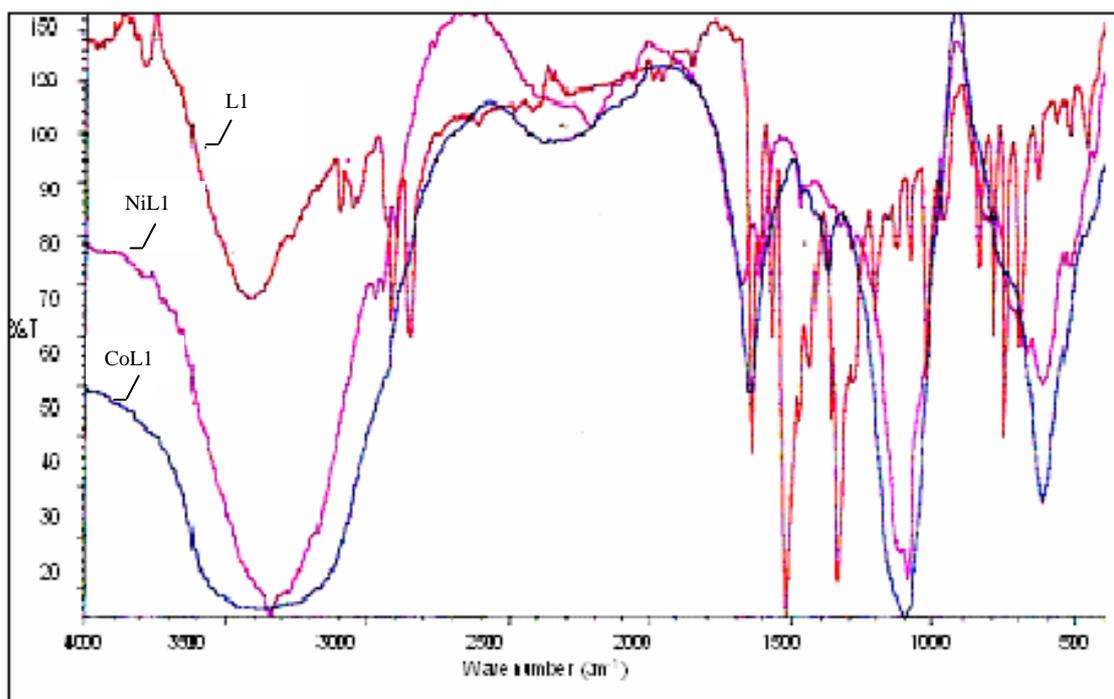
7.6.1. Reacciones de formación de complejos del ligando L1

Los complejos obtenidos por reacción entre el ligando *N,N'*-bis(2-nitrobenciliden)-1,2-etanodiamina (**L1**) con los sulfatos de los iones Ni(II) y Co(II) utilizando acetonitrilo como disolvente se aislaron como sólidos coloreados. Los % de rendimiento, color y resultados del análisis elemental de los complejos se muestran en la Tabla 7.26 en donde se puede observar la concordancia entre los valores teóricos esperados con los experimentales obtenidos del AE, ya que en ninguno de los casos la diferencia en el % sobrepasa más de una unidad.

Tabla 7.26. Resultados del análisis elemental, % de rendimiento y color de los complejos de **L1**

Compuesto	Color	Rdto. %	%C	%H	%N
[NiL1]SO₄ $C_{16}H_{14}N_4NiO_8S \cdot H_2O$ PM 499.07	Azul claro	53	38.31(38.49)	2.70 (3.23)	10.90 (11.22)
[CoL1]SO₄ $C_{16}H_{14}N_4CoO_8S \cdot H_2O$ PM 498.99	Rosa pálido	48	39.30 (38.49)	2.90(3.23)	11.19 (11.22)

Los espectros de infrarrojo para cada uno de los complejos son consistentes con la presencia del grupo imino exhibiendo la banda en torno a 1637 cm^{-1} ; se observó, además, un desplazamiento de las bandas del grupo nitro, así como una disminución en intensidad de las mismas, lo que sugiere la interacción del ion metálico con los heteroátomos presentes en **L1**. Los espectros también muestran una banda intensa alrededor de 1100 cm^{-1} que corresponde al sulfato iónico, además de una banda ancha correspondiente a la vibración de tensión del grupo hidroxilo, lo que confirma la presencia de agua tal y como lo evidencian los resultados obtenidos en el análisis elemental. En la figura representada como Espectro 7.20 se muestran los espectros de IR para **L1**, **[NiL1]SO₄** y **[CoL1]SO₄** en donde se puede verificar lo anteriormente mencionado. La asignación de bandas se encuentra en la Tabla 7.27.



Espectro 7.20. Espectros IR de **L1**, **[NiL1]SO₄** y **[CoL1]SO₄**

Tabla 7.27. Resultados del análisis de IR* de **L1** y sus complejos

Compuesto	$\nu_{(C=N)}$ (cm ⁻¹)	ν_{NO_2} (cm ⁻¹)	$\nu_{(ANIÓN)}$ (cm ⁻¹)
Ligando L1	1637	1337, 1514	-----
[NiL1]SO₄	1696	1389, 1511	1087
[CoL1]SO₄	1632	1350	1125

*Realizado en KBr

Una vez obtenidos los complejos se les agregó por separado disoluciones de bario(II) y plomo(II), observándose la precipitación instantánea de los iones sulfato, lo que sugiere que el sulfato en los complejos se encuentra fuera de la esfera de coordinación.

En el estudio de la interacción del ligando con los iones metálicos llevado a cabo por absorción atómica, se obtuvo un 62 y 58 % molar del Ni(II) y Co(II) res-

pectivamente, unidos a **L1**, estos valores muestran la afinidad del ligando por los iones metálicos.

La estabilidad térmica del complejo de Ni(II) con **L1** se determinó por un estudio termogravimétrico. Primeramente se midió el punto de fusión, observándose que a la temperatura de 87°C ocurre un cambio de color. Debido a que esta temperatura es menor a 100°C se puede pensar que dicho cambio se debe a la eliminación de agua no esencial del tipo higroscópica o de hidratación. El compuesto permaneció estable hasta 300 °C por encima de los cuales sucede la descomposición.

Los análisis de los termogramas (Figura 7.7) obtenidos del estudio térmico realizado al complejo, concuerdan con la medida del punto de fusión, ya que se observa una señal debida a la pérdida en peso del compuesto en el caso de termogravimetría y un pico endotérmico en el termograma diferencial.

Como es bien sabido, los compuestos a esa temperatura (90 °C) pierden agua no esencial, probablemente del tipo higroscópico y/o de hidratación, tal es el caso de los complejos de Ni(II) y Co(II), por lo que la probabilidad de que el agua se encuentre coordinada al elemento central es pequeña. Los resultados anteriores demuestran que el complejo es térmicamente estable hasta los 300 °C.

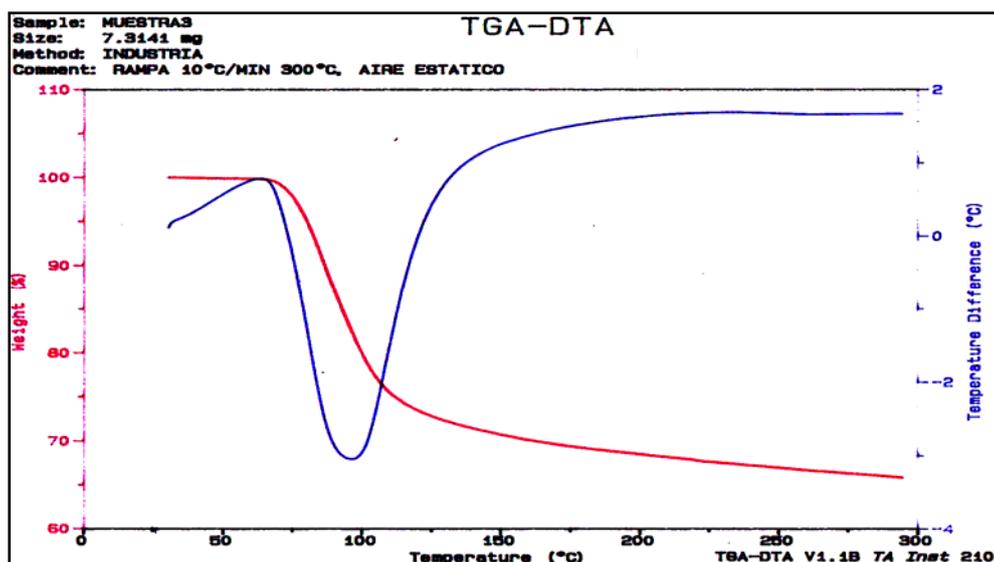


Figura 7.7. Termogramas del complejo $[\text{NiL1}]\text{SO}_4$

7.6.2. Reacciones de formación de complejos de los ligandos L5, L6 y L7

Los ligandos **L5** y **L7** se hicieron reaccionar con los nitratos de los iones metálicos de Ni(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) y percloratos de Cu(II), Pb(II), Zn(II) y Ag(I) en etanol, observándose en todos los casos, que inmediatamente que entraron en contacto se formaron sólidos de apariencia y colores diferentes a los de inicio, aislándose los complejos como sólidos cristalinos. En las Tablas 7.28 y 7.29 respectivamente se describen las características y % de rendimiento de los complejos sintetizados.

Cabe mencionar que para el ligando **L5** se hicieron pruebas preliminares, al hacerlo reaccionar con sales de sulfato y, tal y como se esperaba, los complejos se formaron solamente cuando las reacciones se llevaron a cabo con calentamiento a reflujo. Por esta razón se evitó utilizar este anión en las sales metálicas. Con respecto a **L6** se probaron diferentes contraiones sin lograr obtener los complejos a temperatura ambiente.

7.6.2.1. Caracterización de los complejos

7.6.2.1.1 Análisis elemental

Con respecto a los resultados del análisis elemental realizado a cada uno de los complejos obtenidos, se puede observar, que concuerdan satisfactoriamente con los esperados, para las fórmulas moleculares expresadas en las Tablas 7.28 y 7.29 lo que indica la formación de los compuestos con una relación M-L de 1:1.

El análisis elemental revela que en el caso de plomo con **L5**, también se obtiene en relación 2:1, este resultado es dependiente de la relación molar utilizada para llevar a cabo la reacción, $\text{Pb}(\text{L5})_2$ se forma al mezclar en disolución **L5** y $\text{Pb}(\text{II})$ en relación 2:1.

Tabla 7.28. Resultados del análisis elemental, color y % de rendimiento de los complejos de **L5**

Compuesto	Rdto %	Color	%C exp (teórico)	% H exp (teórico)	% N exp (teórico)
$[\text{CuL5}](\text{NO}_3)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{CuO}_6$	95	Azul intenso	42.01(41.92)	4.93(4.84)	18.15(18.30)
$[\text{NiL5}](\text{NO}_3)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{NiO}_6$	90	Lila	41.86(42.42)	4.81(4.89)	18.28(18.44)
$[\text{ZnL5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{ZnO}_8\text{Cl}_2 \text{H}_2\text{O}$	93	Crema	34.41(34.77)	4.62(4.38)	10.23(10.14)
$[\text{CdL5}](\text{NO}_3)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{CdO}_6$	75	Crema	38.20(37.92)	4.38(4.30)	16.43(16.58)
$[\text{PbL5}](\text{NO}_3)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{PbO}_6$	90	Blanco	31.40(31.94)	3.62(3.69)	13.83(13.97)
$[\text{PbL5}](\text{ClO}_4)_2$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{PbO}_8\text{Cl}_2$	76	Blanco	28.02(28.41)	3.27(3.28)	8.12(8.28)
$[\text{Pb}(\text{L5})_2](\text{ClO}_4)_2$ $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{PbO}_8\text{Cl}_2$	67	Blanco	40.53(40.59)	4.82(4.68)	11.81(11.83)
$[\text{AgL5}]\text{ClO}_4$ $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{AgO}_4\text{Cl}$	89	Crema	40.11(40.23)	4.82(4.74)	11.81(11.73)

Tabla 7.29. Resultados del análisis elemental, color y % de rendimiento de los complejos de L7

Compuesto	Rdto %	Color	%C exp (teórico)	% H exp (teórico)	% N exp (teórico)
[CuL7](NO ₃) ₂ ·EtOH C ₂₅ H ₃₃ CuN ₇ O ₇	94	Verde	49.43(49.46)	5.50(5.48)	16.49(16.15)
[CuL7](ClO ₄) ₂ C ₂₃ H ₂₇ N ₅ CuO ₈ Cl ₂	89	Verde	43.58 (43.44)	4.64 (4.28)	11.06 (11.01)
[NiL7]](NO ₃) ₂ ·EtOH C ₂₅ H ₃₃ NiN ₇ O ₇	88	Morado	49.43 (49.86)	5.50 (5.52)	16.49 (16.28)
[ZnL7](ClO ₄) ₂ C ₂₃ H ₂₇ ZnN ₅ O ₈ Cl ₂	96	Blanco	43.54 (43.31)	3.72 (4.27)	10.47 (10.98)
[PbL7]](NO ₃) ₂ C ₂₃ H ₂₇ PbN ₇ O ₆ .	77	Blanco	39.40 (39.20)	3.10 (3.86)	13.76 (13.91)
[CdL7](NO ₃) ₂ ·EtOH C ₂₅ H ₃₃ CdN ₇ O ₇	71	Crema	45.40 (45.77)	4.78 (5.07)	14.36 (14.95)
[AgL7]ClO ₄ C ₂₃ H ₂₇ N ₅ O ₄ ClAg	98	Crema	47.60 (47.56)	4.01 (4.69)	11.89 (12.06)

7.6.2.1.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo

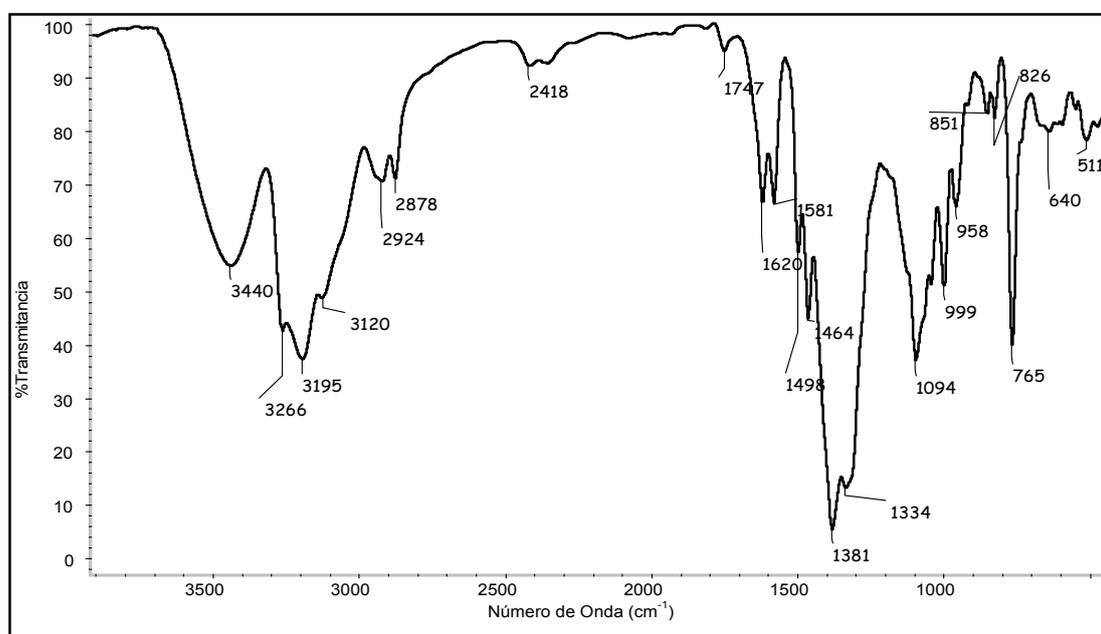
En los espectros IR de los complejos de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I) con L5, se observan desplazamientos de las frecuencias de vibración de estiramiento y de balanceo (N-H) de las aminas, hacia frecuencias de menor energía con respecto a las presentada por los mismos grupos en el espectro del ligando L5, (Espectro 7.3, sección 7.2.2.2.) lo que indica que la fuerza del enlace se modifica, en este caso disminuye por la interacción del ion metálico con el ligando coordinándose a los electrones no enlazantes del nitrógeno.

También se observan bandas intensas y características de los aniones para cada complejo. Con relación a las señales del nitrato, (Espectro 7.21) se puede

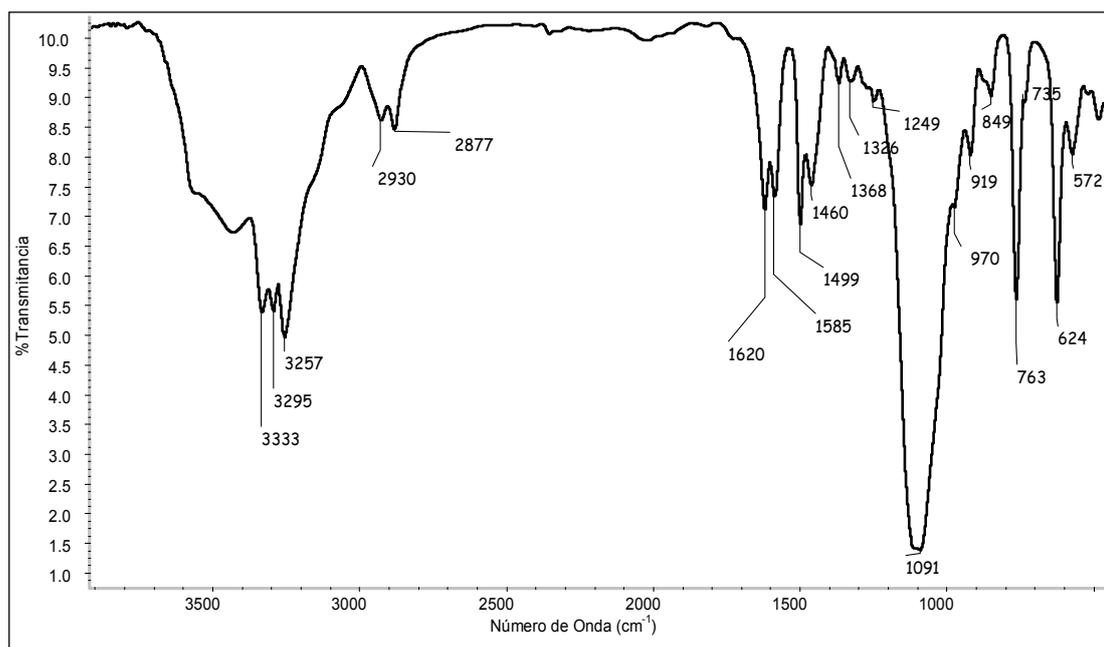
apreciar en todos los casos un desdoblamiento, lo que sugiere, que al menos un nitrato podría estar dentro de la esfera de coordinación.

Con respecto al ion perclorato, es importante comentar que presenta en el IR dos modos activos en torno a 1100 y 630 cm^{-1} , correspondientes a la tensión asimétrica y al modo de flexión simétrica del enlace Cl-O respectivamente, si el anión se encuentra coordinado al metal en los complejos, lo hace a través de uno de los átomos de oxígeno, lo que provocaría desdoblamiento de las bandas por efecto de la disminución de la simetría^{146,149-151}.

En el caso de los complejos de **L5**, donde se utilizó al perclorato como contra-ión, las señales asignadas al perclorato en los espectros de IR aparecen en torno a 1100 y 630 cm^{-1} . La ausencia de desdoblamiento en las bandas, indica la presencia de los aniones no coordinados (Espectro 7.22). En la Tabla 7.30 se muestra la asignación de bandas tanto de los complejos como del ligando para una mejor apreciación.



Espectro 7.21. Espectro IR del complejo $[\text{CuL5}](\text{NO}_3)_2$



Espectro 7.22. Espectro IR del complejo $[ZnL5](ClO_4)_2$

Tabla 7.30. Resultados del análisis de IR* de **L5** y sus complejos

Compuesto	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N-H ν_s y ν_{as}	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N - H δ_s	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArC=C	$\nu \text{ cm}^{-1}$ anión libre y/o coordi- nado
L5	3398, 3316	1627, 1502	1496, 1459	-----
$[CuL5](NO_3)_2$	3266, 3195	1620, 1581	1498, 1464	1381, 1334, 1094, 851, 826, 765 $\nu(NO_3^-)$
$[NiL5](NO_3)_2$	3311, 3260	1615, 1574	1497, 1412	1308, 1088, 1034, 852, 819 $\nu(NO_3^-)$
$[ZnL5](ClO_4)_2$	3333, 3295	1620, 1585	1499, 1460	1091, 624 $\nu(ClO_4^-)$
$[CdL5](NO_3)_2$	3430, 3293	1618	1498, 1458	1384, 1272, 1037, 843, 820 $\nu(NO_3^-)$
$[PbL5](NO_3)_2$	3350, 3264	1608	1496, 1456	1330, 1052, 825, 752 $\nu(NO_3^-)$
$[PbL5](ClO_4)_2$	3324, 3277	1614, 1587	1496, 1459	1085, 623 $\nu(ClO_4^-)$
$[AgL5]ClO_4$	3413, 3333	1616	1495, 1458	1091, 635 $\nu(ClO_4^-)$

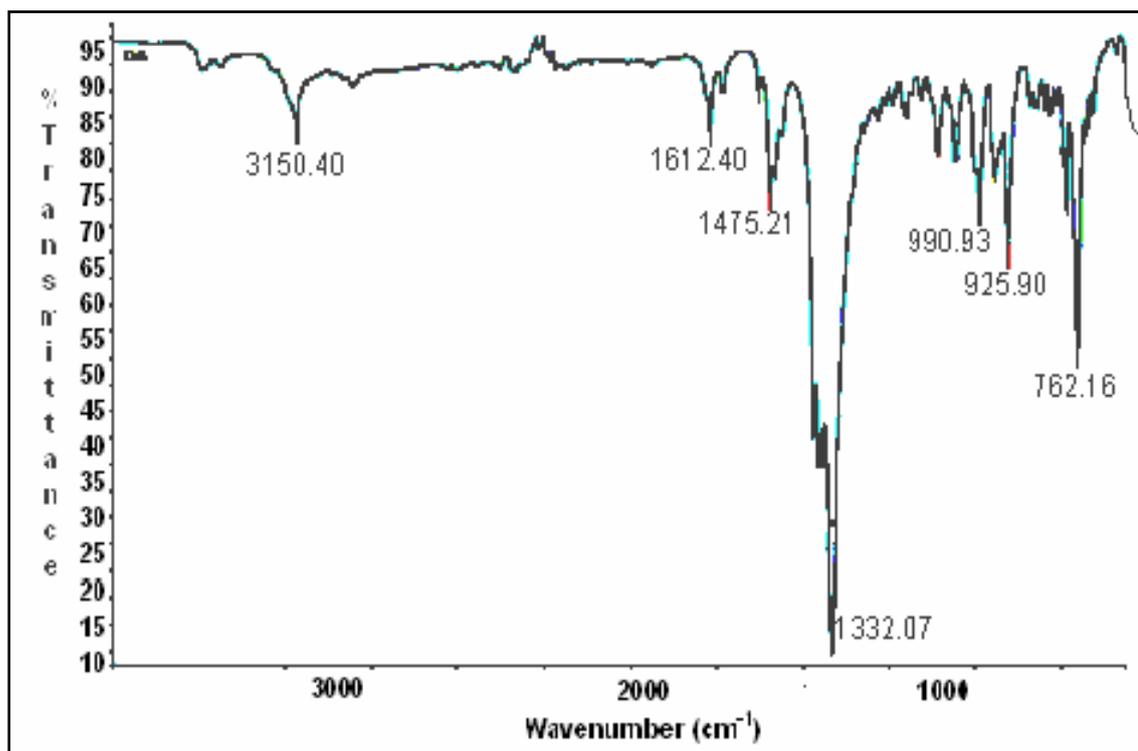
* Realizado en KBr.

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano

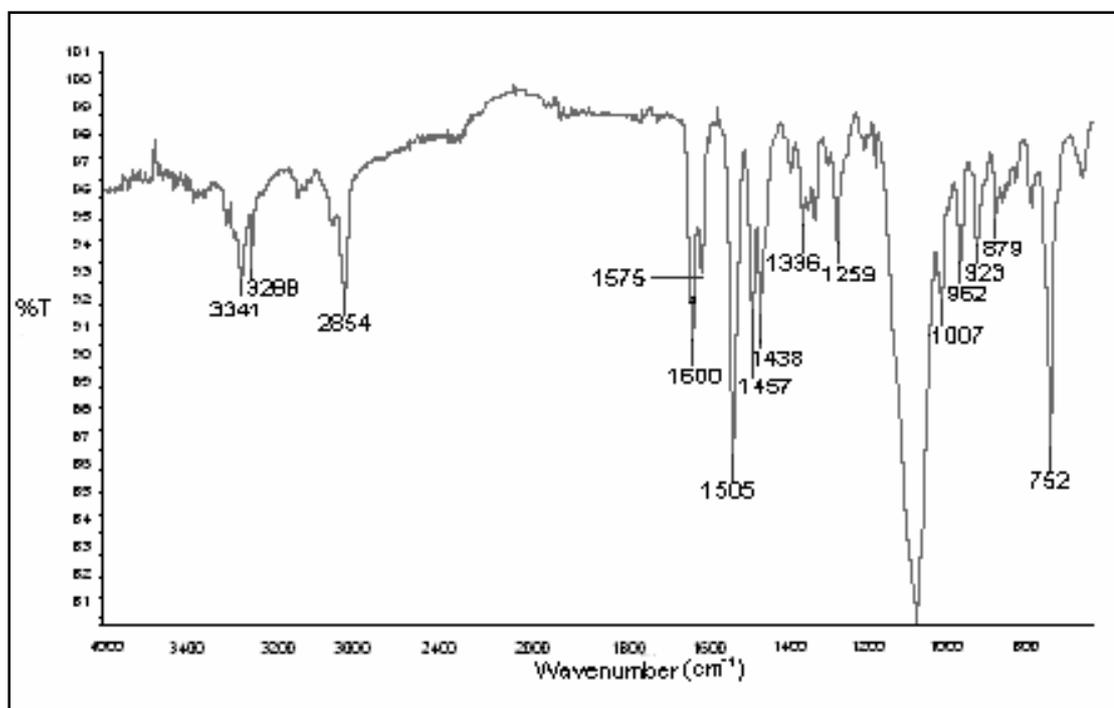
Los espectros de IR de los complejos del macrociclo **L7** con los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I) presentan características similares. Las bandas correspondientes a las aminas secundarias (N-H) y a la piridina C=N, (Espectro 7.23 y 7.24) sufren desplazamientos y disminución de la intensidad comparadas con las del ligando libre. (Espectro 7.9, sección 7.2.2.3.2. de este capítulo). Esto se puede explicar, por la introducción de los iones metálicos en la estructura del macroligando, que interaccionan con los átomos donantes presentes en **L7**. Asimismo, la señal de los aromáticos C-H en los complejos es desplazada a menor frecuencia con respecto al macroligando.

En el caso de los complejos con Cu(II), Ni(II) y Cd(II) la señal de las aminas se presenta como una banda ancha, debido a que probablemente, se encuentra solapada con la del grupo hidroxilo del disolvente, lo que concuerda con los resultados del análisis elemental, de donde se deduce que los complejos presentan en su estructura una molécula de etanol (Tabla 7.29). En la Tabla 7.31 se resumen la asignación de bandas principales.

En los espectros, también se aprecian las bandas intensas características de los aniones para cada complejo que no aparecen en el del ligando. Para los complejos en donde se utilizan los nitratos del metal para su síntesis, se observan bandas asociadas a las vibraciones de nitrato que indican la coordinación de este con los iones metálicos. (Espectro 7.23), a diferencia, de los espectros de los complejos donde se utilizan para su obtención sales metálicas a base de percloratos en los cuales no hay indicio de que éste se encuentre coordinado al metal, ya que no se aprecia desdoblamiento de las señales correspondientes a dicho anión. (Espectro 7.24). La asignación de señales se resume en la Tabla 7.31.



Espectro 7.23. Espectro IR del complejo $[CuL7](NO_3)_2$



Espectro 7.24. Espectro IR del complejo $[AgL7]ClO_4$

Tabla 7.31. Resultados del análisis de IR* de L7 y sus complejos

Compuesto	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N-H ν_s y ν_{as}	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ O-H ν_s y C-O ν_s	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArN = R δ_s	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArC=C	$\nu \text{ cm}^{-1}$ anión libre y/o coordinado
L7	3420, 3249	-----	1604	1510,14 33	-----
[CuL7](NO ₃) ₂ ·EtOH	3150	**3150, 1089	1612	1500,14 75	1359, 1332, 826, 740, $\nu(\text{NO}_3^-)$
[CuL7](ClO ₄) ₂	3262, 3251		1600	1501,14 56	1090, 622 $\nu(\text{ClO}_4^-)$
[NiL7](NO ₃) ₂ ·EtOH	3278, **3230	**3230, 1071	1605	1471,14 51	1388, 1322, 839,732 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[ZnL7](ClO ₄) ₂	3290, 3250		1609	1497,14 60	1094 $\nu(\text{ClO}_4^-)$
[CdL7](NO ₃) ₂ ·EtOH	3254, **3235	*3235, 1059	1603	1505,14 70	1387, 1324, 1287, 828, 736 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[PbL7](NO ₃) ₂	3283, 3215		1600	1504,14 60	1372,1342, 1035, 740, 710 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[AgL7]ClO ₄	3341, 3288		1600	1505,14 57	1070 $\nu(\text{ClO}_4^-)$

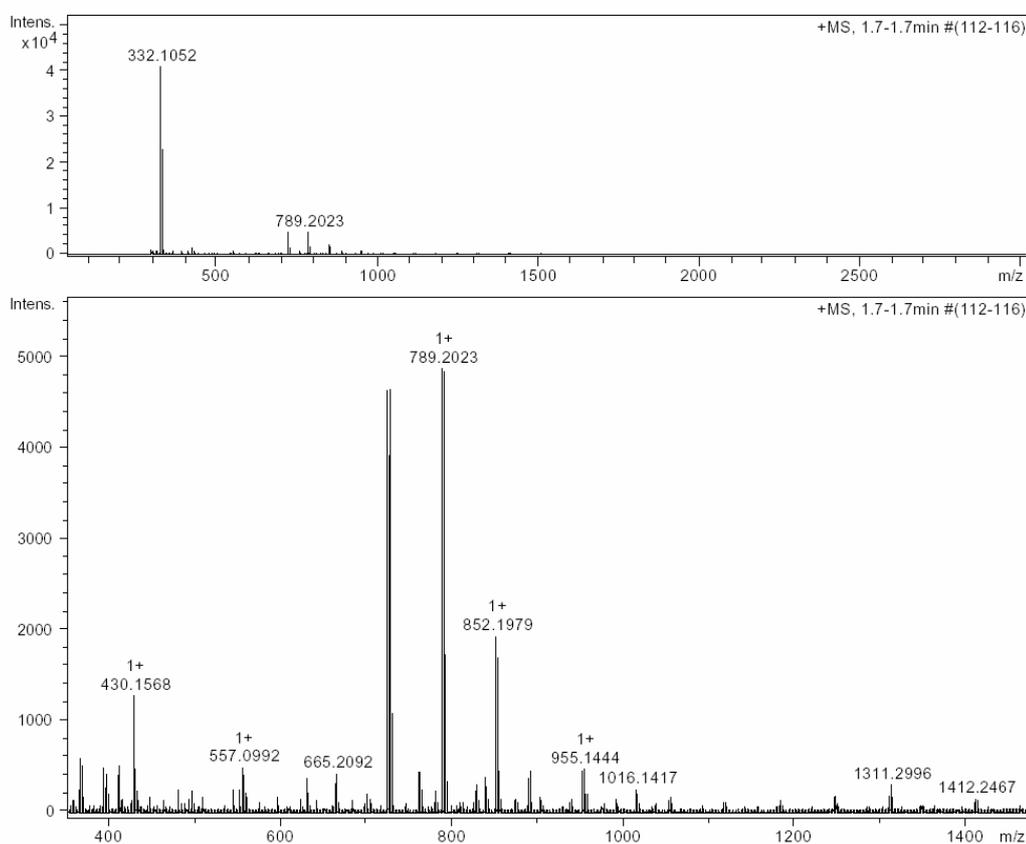
*Realizado en KBr

** Empalmada con la ν_s O-H ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano

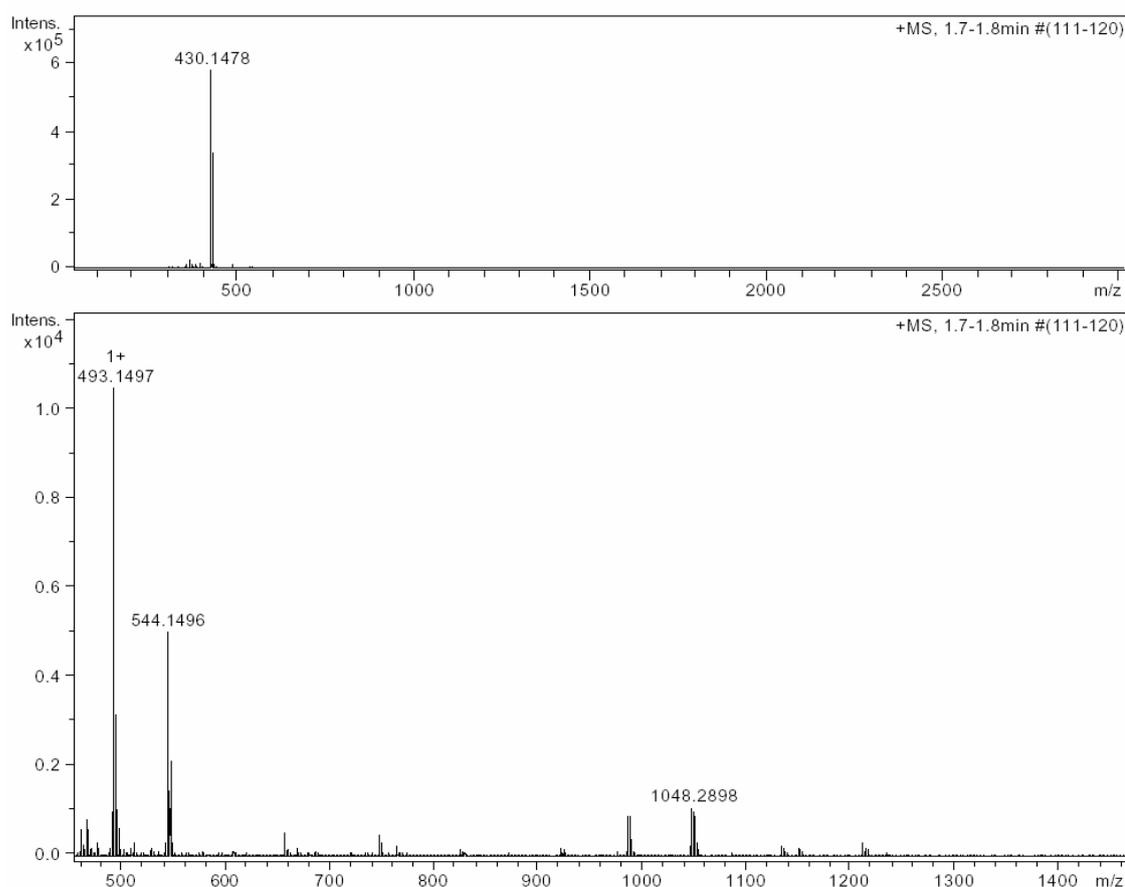
Los resultados del análisis por IR de los complejos de L5 y L7 son consistentes con las estructuras propuestas para cada uno de ellos.

7.6.2.1.3 Análisis por espectrometría de masas

En los espectros de masas correspondientes a los complejos de **L5** y **L7** se observan, en todos ellos, picos que muestran la presencia de los complejos propuestos. En la mayoría de los casos el pico base del espectro se puede asignar a fragmentos que corresponden a la pérdida sucesiva de los grupos nitrato o perclorato a partir del ion molecular, así como de protones. En algunos de ellos, también, se observan picos que pueden ser asignados a múltiples fragmentos de los complejos (Espectros 7.25 y 7.26).

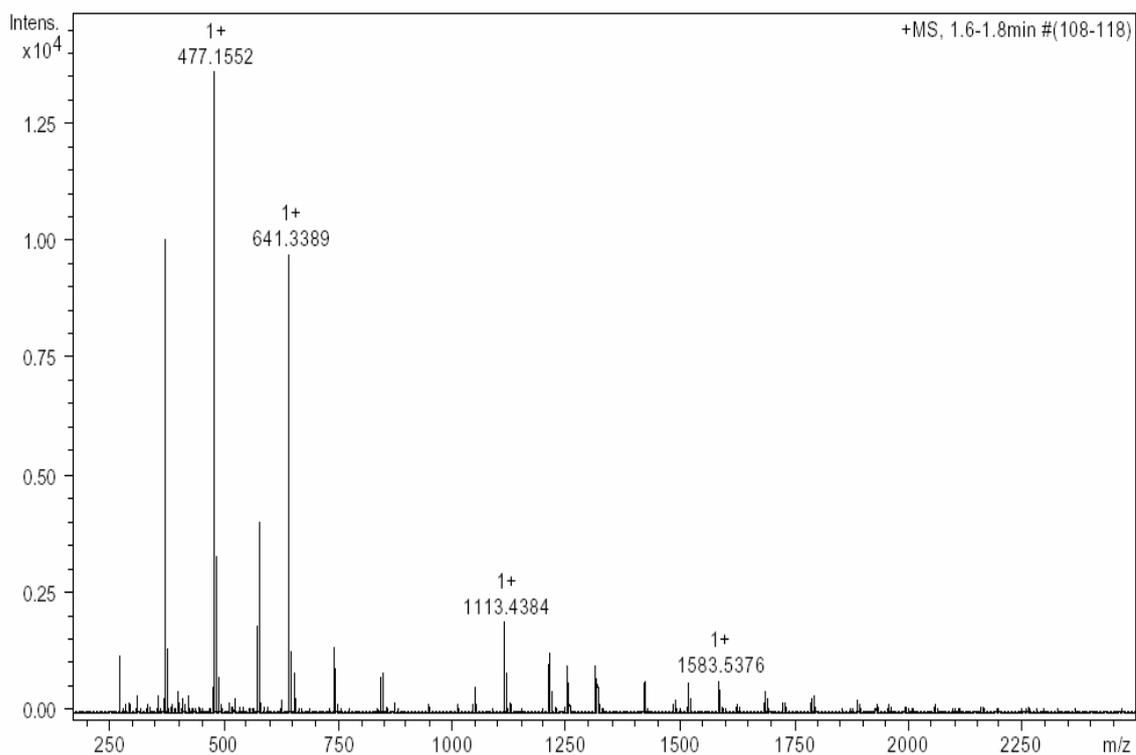


Espectro 7.25. Espectro de masas ESI-TOF del complejo $[\text{CuL5}](\text{NO}_3)_2$



Espectro 7.26. Espectro de masas ESI-TOF del complejo $[\text{NiL7}](\text{NO}_3)_2$

Los resultados del análisis son resumidos en la Tabla 7.32, que concuerdan con los obtenidos por análisis elemental, lo que refleja que la obtención de los complejos se da adecuadamente. Asimismo, se corrobora que los complejos de plomo con **L5** se pueden obtener en relación M-L de 1:1 y 1.2, ya que en el espectro de masas de este último (Espectro 7.27) se aprecia un pico de menor intensidad al pico base a $m/z = 743$ asignable al fragmento $[\text{Pb}(\text{L5})_2-4\text{H}]^+$.



Espectro 7.27. Espectro de masas ESI-TOF del complejo $[\text{Pb}(\text{L5})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabla 7.32. Asignación de picos principales del análisis por espectrometría de masas de los complejos de **L5** y **L7**

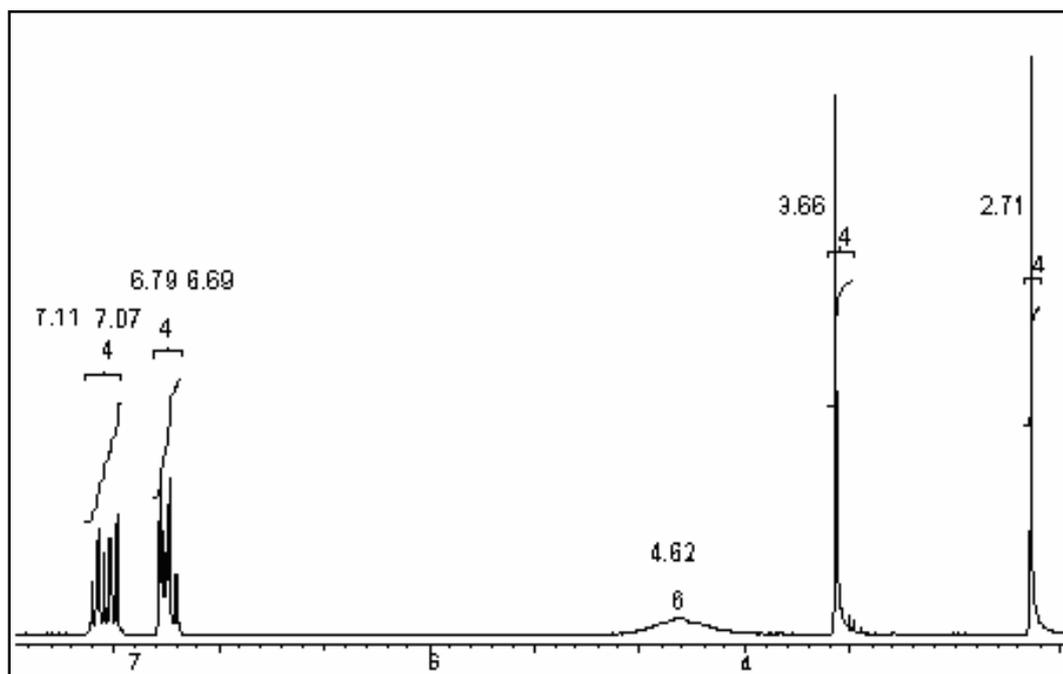
COMPLEJOS (PM)	EM (uma)
[Ni L5](NO ₃) ₂ PM 453.08	*327 [Ni L5 -2H] ⁺
[Cu L5](NO ₃) ₂ PM 457.5	*332 [Cu L5 -2H] ⁺
[Zn L5](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O PM 552.67	*335 [Zn L5] ⁺ 433 [Zn L5 ClO ₄ -H] ⁺
[Pb L5](NO ₃) ₂ PM 601.59	*477 [Pb L5 -H] ⁺
[Pb L5](ClO ₄) ₂ PM 676.48	*477 [Pb L5 -H] ⁺ ⁺
[Pb(L5) ₂](ClO ₄) ₂ PM 946.86	*477 [Pb L5 -H] ⁺ ⁺ 743 [Pb(L5) ₂ -4H] ⁺
[Cu L7](NO ₃) ₂ ·EtOH PM 607.13	**435 [Cu L7 -H] ⁺
[Cu L7](ClO ₄) ₂ PM 635.95	**435 [Cu L7 -H] ⁺
[Ni L7](NO ₃) ₂ ·EtOH PM 602.27	**430 [Ni L7 -H] ⁺
[Zn L7](ClO ₄) ₂ PM 637.78	**436 [Zn L7 -H] ⁺
[Pb L7](NO ₃) ₂ PM 704.71	**579 [Pb L7 -H] ⁺
[Ag L7]ClO ₄ PM 580.82	**480 [Ag L7] ⁺
[Cd L7](NO ₃) ₂ ·EtOH PM 655.97	**484 [Cd L7 -H] ⁺

*ESI-TOF, **FAB

7.6.2.1.4. Análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear

Se realizaron los espectros de ^1H RMN de los complejos de Ag(I), Zn(II) y Pb(II) con **L5**, en acetonitrilo y mezcla cloroformo-acetonitrilo deuterado para plomo. En la Tabla 7.33 se comparan las señales de cada uno de ellos con el ligando.

En los espectros de los complejos se puede apreciar que las señales se desplazan a campos más altos con respecto a **L5**, inducido por la interacción del ion metálico con los nitrógenos del ligando que al enlazarse a éstos, provoca que los protones en general experimenten un desapantallamiento. Este fenómeno no se observa en los metilenos de la cadena alquílica en donde prácticamente se mantienen en la misma posición (Espectro 7.28).



Espectro 7.28. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{AgL5}]\text{ClO}_4$

Tabla 7.33. Comparación de señales de ^1H RMN generadas por los complejos de Ag(I), Pb(II) y Zn(II) con el ligando L5.

Átomo asignado	δ (ppm) L5 CDCl ₃	δ (ppm) L5 ACN	δ (ppm) Ag-L5 ACN	δ (ppm) Pb-L5 ACN	δ (ppm) Zn-L5 ACN
1	7.13 (2H, t, ArH)	7.01(2H, t, ArH)	7.11 (2H, t, ArH)	7.34 (2H, t, ArH)	7.25 (2H, t, ArH)
2	7.03 (2H, d, ArH)	6.98 (2H, d, ArH)	7.07 (2H, d, ArH)	7.23 (2H, d, ArH)	7.15 (2H, d, ArH)
3 y 4	6.65 (4H, m, ArH)*	6.63 (2H, d, ArH)	6.79 (2H, d, ArH)	7.08 (4H, m, ArH)*	7.14 (2H, d, ArH)
		6.57 (2H, t, ArH)	6.69 (2H, d, ArH)		7.02 (2H, dd, ArH)
5	4.6 (4H, b, NH ₂)**	4.67(4H, b, NH ₂)**	4.62 (6H b, NH ₂) **		
6	3.75 (4H, s, ArCH ₂)	3.65 (4H, s, ArCH ₂)	3.66 (4H, s, ArCH ₂)	3.68 (4H, s, ArCH ₂)	3.81 (4H, s, ArCH ₂)
7	2.77 (4H,s, CH ₂)	2.65 (4H, s, CH ₂)	2.71 (4H, s, CH ₂)	2.65 (4H, s, CH ₂)	2.69 (4H, s, CH ₂)
8	1.45 (2H, b, NH)**	2.11(2H, b, NH)**			

*Se empalma el triplete y el doblete y colapsan en un multiplete

**Se observa la señal tipo campana

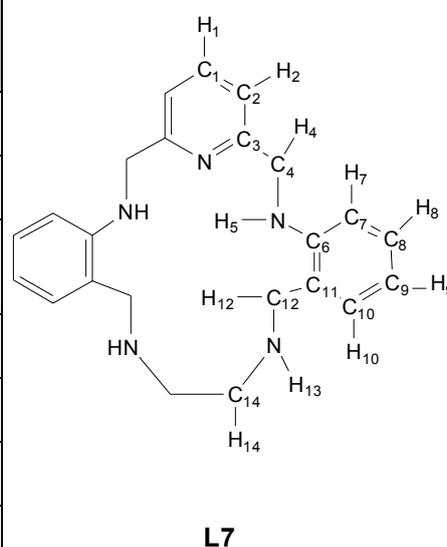
En cuanto al estudio por ^1H RMN de los complejos de L7, todos ellos muestran desplazamientos de las señales de los protones aromáticos y de la piridina en comparación con las del macroligando.

En el Espectro 7.29 de AgL7 registrado en acetonitrilo deuterado, se observa que las señales de los protones aromáticos se desplazan a campos más altos y el doblete y triplete característicos de la piridina se desplazan a campos más bajos, por lo que todas las señales se observan mucho más definidas que en el ligando. Estos desplazamientos se deben a la introducción del ion plata en la cavidad del ligando, lo que ocasiona un ligero cambio en el ambiente químico de los protones al coordinarse con los nitrógenos, átomos donantes de la es-

estructura del ligando. La Tabla 7.34 muestra una comparación de las señales presentadas por **L7** y **AgL7** donde se aprecian los desplazamientos sufridos por la coordinación con Ag(I). Las asignaciones de las señales de los espectros de **ZnL7** y **PbL7** no se presentan, debido a que resultaron muy complicados para su interpretación (Espectros 7.30 y 7.31 respectivamente).

Tabla 7.34. Comparación de señales de ¹H RMN generadas por el complejo de Ag(I) con el ligando **L7**.

Átomo asignado	δ (ppm) L7	δ (ppm) Ag-L7
1	7.63 (H, t, PyrH)	7.94(H, t, PyrH)
2	7.21 (2H, d, PyrH)	7.51(2H, d, PyrH)
4	4.44 (4H, s, Pyr-CH ₂ -NH)	4.39 (4H, s, PyrCH ₂ -NH)
7	7.05(2H, d, H Ar)	7.13 (2H, d, H Ar)
8	7.20(2H, t, H Ar)	7.02(2H, t, H Ar)
9	6.71(2H, t H Ar)	6.41(2H, t H Ar)
10	6.66 (2H, d, H Ar)	6.69(2H, d, H Ar)
12	3.88 (4H, s, Ar-CH ₂ N)	3.81(4H, s, ArCH ₂ N)
5 y 13	1.52 (2H, b, H Ar)	2.89 (2H, b, H Ar)



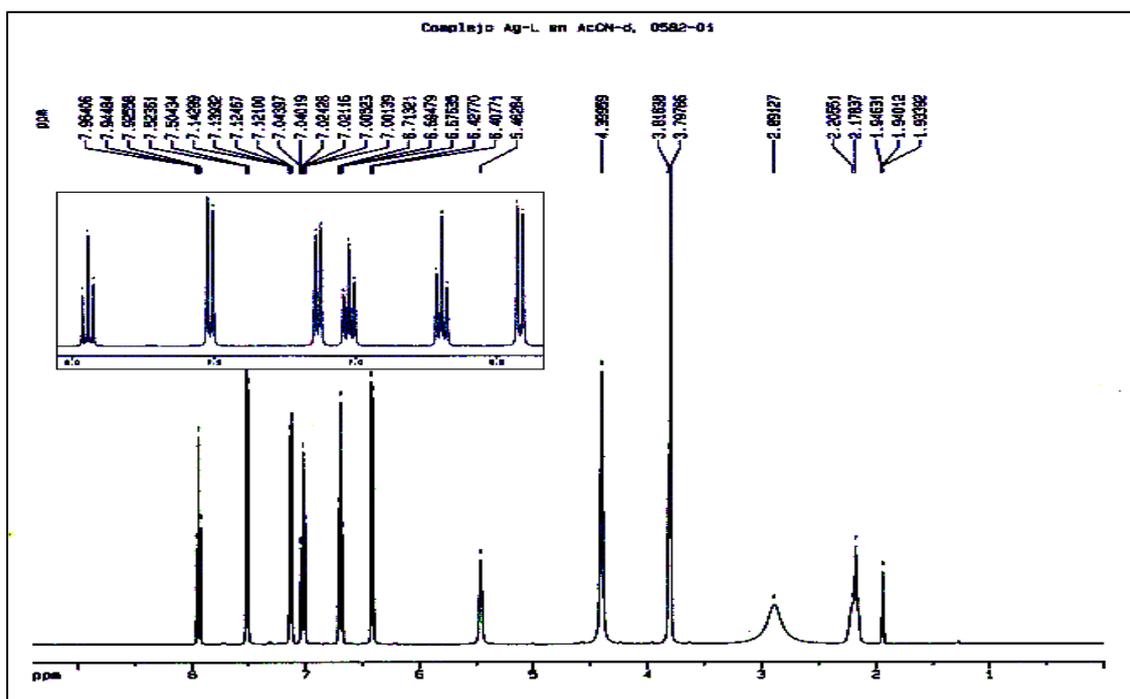
En el espectro obtenido de **ZnL7** en acetonitrilo, las señales tanto de los protones aromáticos como de la piridina se desplazan a campos bajos. Este espectro se observa mucho menos definido que el de **L7** debido a los acoplamientos a distancia de los protones, lo que hace que se observen más señales que en el espectro de **L7**. Esto sugiere una mayor distorsión en la molécula del ligando al introducirse el ion metálico en la cavidad del ligando.

En el caso del espectro de **PbL7** en DMSO, las señales de la piridina y algunas de los protones aromáticos, se desplazan ligeramente hacia campos bajos. Es-

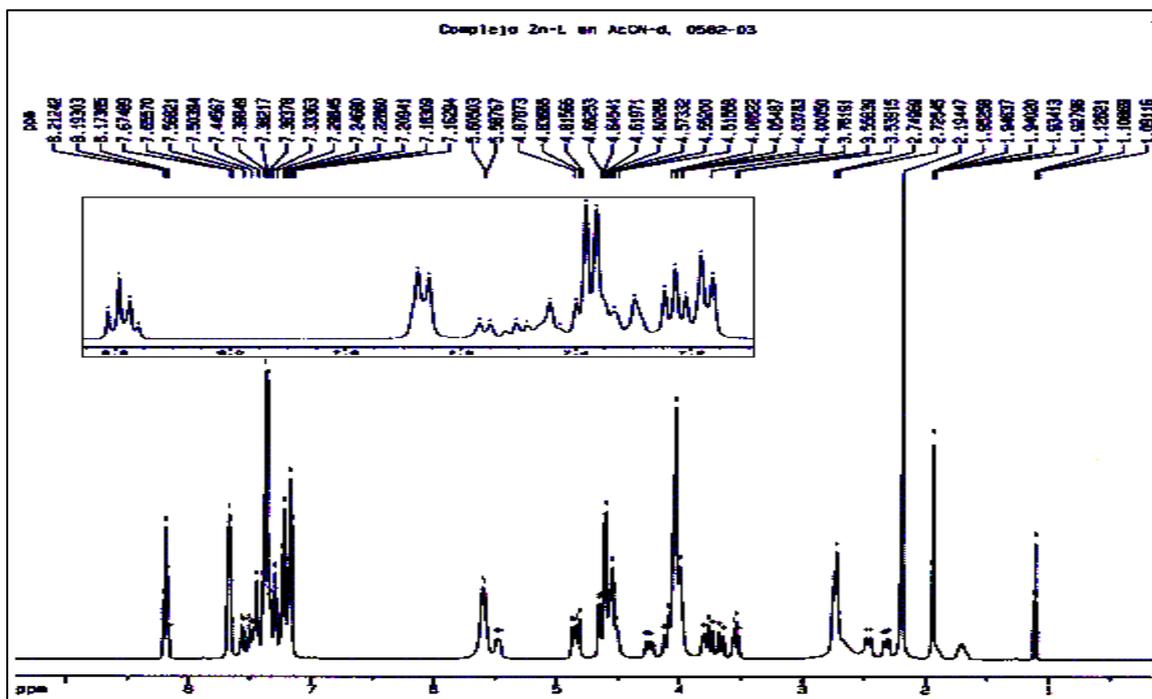
te espectro es el menos definido comparado con **L7** ya que los acoplamientos a distancia de los protones ocasionan más señales que se solapan entre sí observándose bandas anchas; esto es debido a que la coordinación del ion metálico con **L7** provoca que protones que en el ligando son equivalentes, en el complejo tengan un ambiente diferente y aparezcan a distintos desplazamientos químicos complicando el espectro.

La distorsión en los espectros de los complejos en disolución está relacionada con sus estructuras en estado sólido, donde el ion plata ocasiona la menor distorsión del macrociclo debido a que el radio iónico y el radio de la cavidad tienen dimensiones muy similares; después el ion zinc el cual por ser de tamaño menor que la cavidad ocasiona una deformación de la estructura cristalina mayor que plata, pero de los tres metales el ion plomo, por tener un radio iónico mayor que la cavidad del macrociclo, se coordina en forma exomacrocíclica produciendo una mayor deformación.

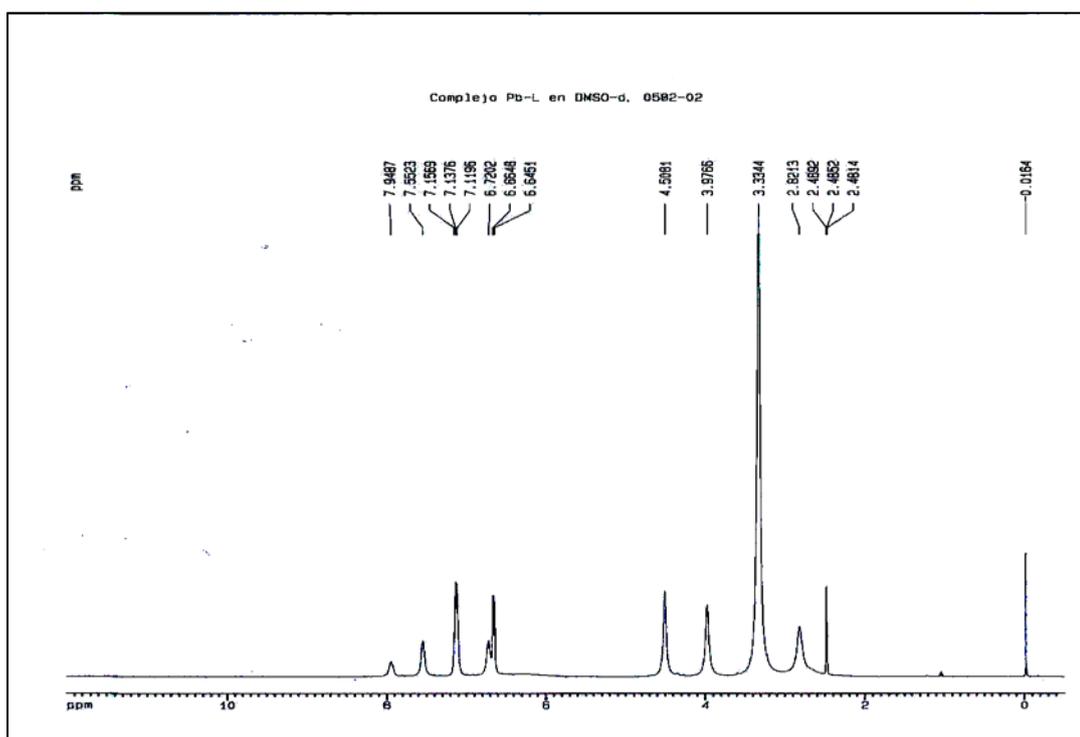
Los resultados de la caracterización de los complejos por las distintas técnicas demuestran que se obtienen con éxito; que las interacciones debidas a la coordinación de los iones metálicos con los átomos donantes provocan cambios en la estructura del ligando que ocasionan desplazamientos en los espectros de las diferentes técnicas.



Espectro 7.29. Espectro ¹HRMN del complejo [AgL7]ClO₄



Espectro 7.30. Espectro ¹HRMN del complejo [ZnL7](ClO₄)₂



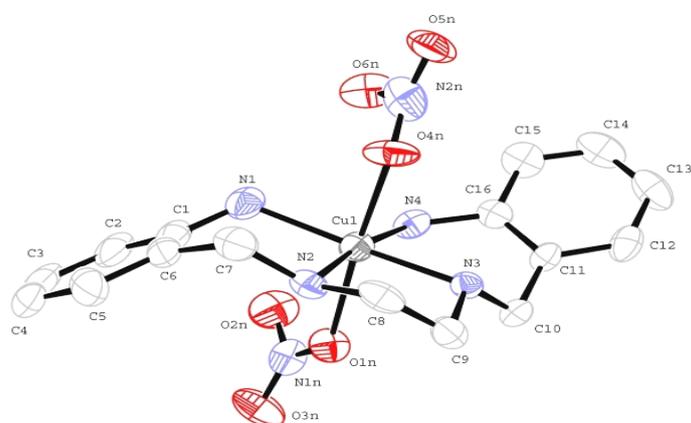
Espectro 7.31. Espectro $^1\text{HRMN}$ del complejo $[\text{PbL7}](\text{NO}_3)_2$

7.6.2.1.5 Estudio por difracción de rayos X de monocristal

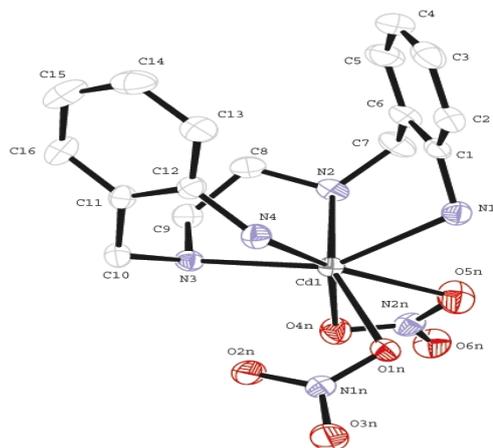
Por evaporación lenta de disoluciones de los complejos de CuL5 en acetonitrilo y CdL5 en acetonitrilo deuterado, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. Las estructuras moleculares de ambos compuestos se muestran en la Figura 7.8. En la Tabla 7.35 se presentan los datos cristalográficos en donde se observa que ambos pertenecen a un sistema cristalino del tipo monoclinico.

De acuerdo con estos resultados se comprueba la obtención del complejo de cobre, en donde su entorno de coordinación es octaédrico distorsionado. El ion metálico se encuentra enlazado a los 4 nitrógenos amínicos de **L5** y a un oxígeno de cada uno de los nitratos, siendo congruente con los resultados del IR en donde se aprecian las señales para el nitrato coordinado y con los análisis de masas y análisis elemental (secciones 7.6.2.1.1 y 7.6.2.1.3) donde se confirma la obtención de un complejo mononuclear y en relación 1:1.

Con respecto al complejo de cadmio los átomos metálicos presentan una coordinación de 7, situación muy interesante y poco común para este ion metálico¹⁴¹. El ion metálico se encuentra coordinado con los cuatro nitrógenos del ligando y con tres oxígenos correspondientes dos de ellos a un nitrato y el tercero al otro nitrato provenientes de la sal de partida. En la Figura 7.8.b se aprecia que la geometría de coordinación en torno al átomo es la de un octaedro con una cara apuntada (pirámide trigonal). Los resultados obtenidos por esta técnica son congruentes con los obtenidos en el IR y con el análisis elemental.



a



b

Figura 7.8. Estructuras determinadas por difracción de rayos X de monocristal de a) CuL5 b) CdL5,

Tabla 7.35. Datos cristalográficos de los complejos CuL5 y CdL5

Datos Cristalográficos	CuL5	CdL5
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₂ CuN ₆ O ₆	C ₁₆ H ₂₂ CdN ₆ O ₆
Color y forma	Azul	Crema
Tamaño del cristal	0.20 x 0.19 x 0.18 mm	0.35 x 0.26 x 0.21 mm
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 13.400(11)\text{Å}$ $b = 9.025(7)\text{Å}$ $c = 17.685(14)\text{Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 107.861(19)^\circ$	$a = 12.556(12)\text{Å}$ $b = 11.905(11)\text{Å}$ $c = 13.788(12)\text{Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 100.721(2)^\circ$
Volumen	2036(3) Å ³	2025(3) Å ³
Z	4	4
Peso fórmula	457.94	457.94
Densidad (calc.)	1.494 g.cm ⁻³	1.662 g.cm ⁻³
Coefficiente de Absorción	1.118 mm ⁻¹	1.124 mm ⁻¹
F(000)	948	1024

Se logró obtener cristales adecuados para la determinación de las estructuras por difracción de rayos X de monocristal de los complejos de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) y Ag(I) con **L7**, por evaporación lenta de disoluciones de los mismos en etanol. Las estructuras moleculares que se presentan en la Figura 7.9, muestran una relación M-L de 1:1 y coinciden con las anteriormente descritas^{54,55} donde se puede apreciar la afinidad de **L7** hacia estos iones metálicos, lo que abre la posibilidad de ser utilizado como un buen receptor de metales pesados en disolución.

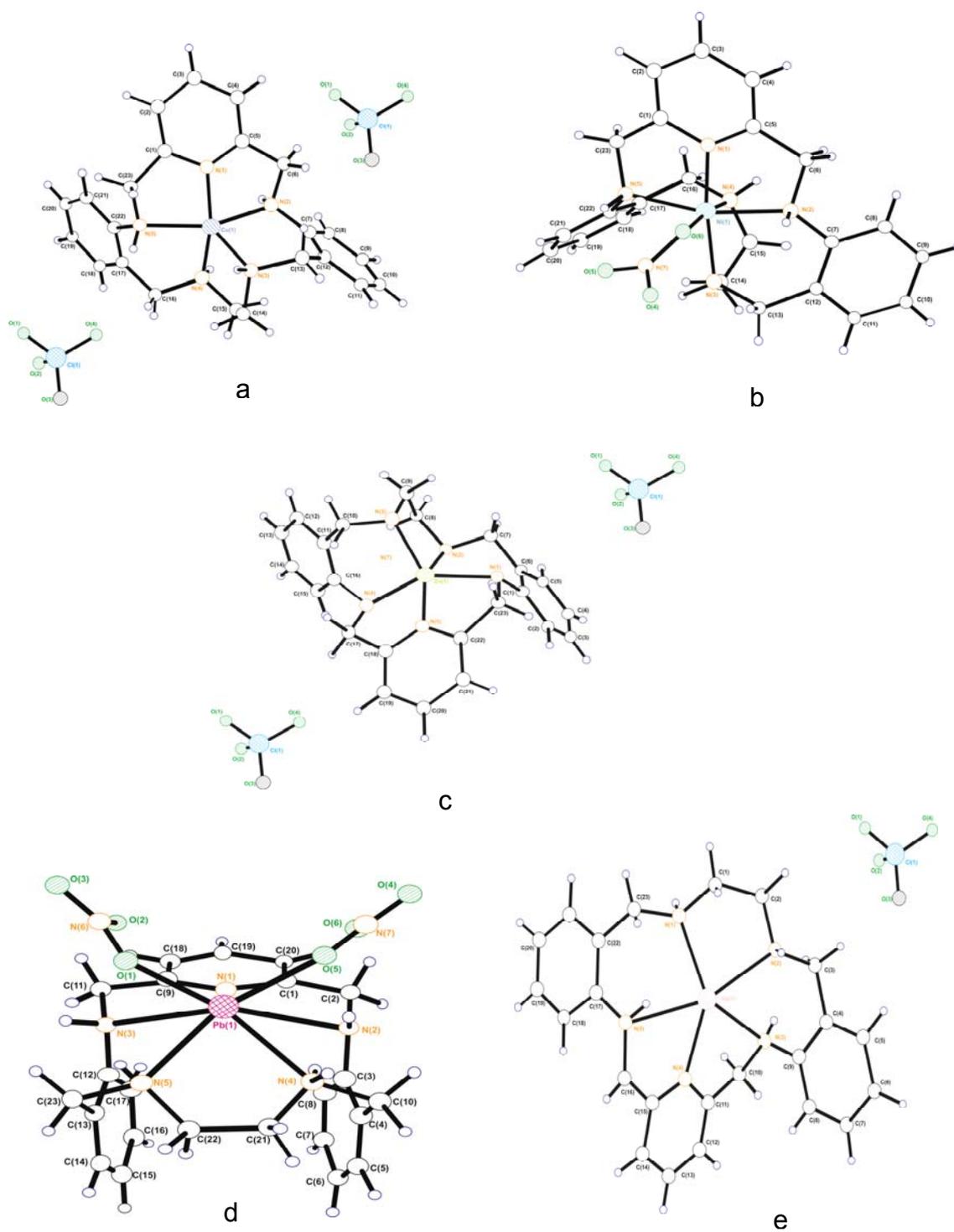


Figura 7.9. Estructuras determinada por difracción de rayos X de monocristal
a) CuL7, b) NiL7, c) ZnL7, d) PbL7, e) AgL7.

7.6.3. Reacciones de formación de complejos de los ligandos L8 y L9

Las reacciones de formación de complejos de **L8** y **L9** con los diferentes iones metálicos resultaron sólidos en suspensión; al tratar de filtrarlos, las partículas sólidas atravesaron los diferentes medios filtrantes utilizados, se centrifugaron, sin lograr separar el sólido del líquido, por lo que se optó por evaporar el disolvente, obteniéndose sólidos pegados a la pared de apariencia polimérica, excepto en el caso de Ni(II) y Cu(II) con **L9** en donde se logró obtener sólidos de color morado y verde respectivamente con rendimientos muy bajos, que fueron caracterizados por análisis elemental e IR.

7.6.3.1. Caracterización de los complejos de L9

7.6.3.1.1 Análisis elemental

Los resultados obtenidos del análisis elemental realizado a los complejos de Cu(II) y Ni(II) con **L9**, concuerdan satisfactoriamente con los esperados, para las fórmulas moleculares expresadas en la Tabla 7.36, indicando la formación de los compuestos con una relación M-L de 1:1.

Tabla 7.36. Resultados del análisis elemental, color, y % de rendimiento de los complejos de Cu(II) y Ni(II) con **L9**

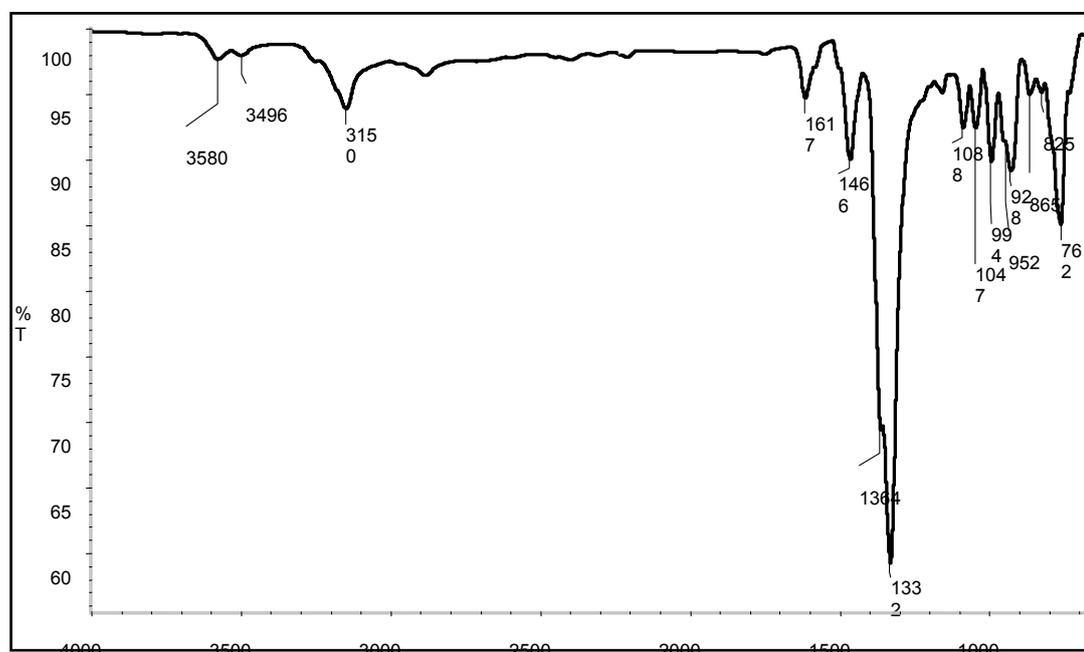
Compuesto	Rdto. %	Color	%C exp (teórico)	% H exp (teórico)	% N exp (teórico)
[Ni L9](NO ₃) ₂ C ₂₄ H ₂₉ N ₇ O ₆ Ni	23	Morado	50.48(50.55)	4.32(5.13)	17.08(17.19)
[Cu L9](ClO ₄) ₂ C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₈ Cl ₂ Cu	29	Verde	44.10(44.35)	4.22(4.50)	11.04(10.77)

7.6.3.1.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo

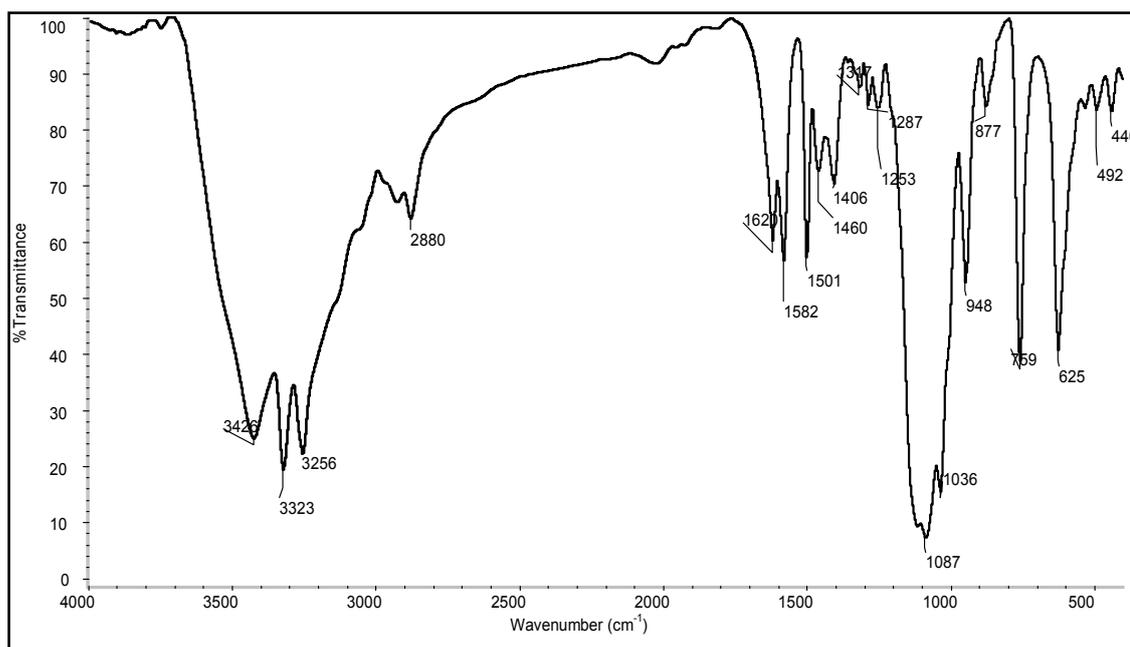
Los espectros IR de los complejos con **L9**, presentan características muy similares, entre ellos, se puede apreciar desplazamientos y pérdida de intensidad

de las frecuencias de vibración de estiramiento (N-H) de las aminas secundarias y de la piridina ArN=R, (N-H), con respecto a las frecuencias de los mismos grupos en el espectro del ligando **L9** (Sección 7.3.2.2.2). Estos resultados indican la coordinación de estos grupos con los iones metálicos.

También se observan en el caso de los espectros de los complejos y no así en el del ligando, las señales correspondientes a los aniones. En referencia al nitrato en el complejo de níquel, (Espectro 7.32) se aprecian bandas a 1364, 1332, 1088, 825 cm^{-1} que sugieren la posible coordinación de al menos uno de los nitratos con el ion metálico, En el Espectro 7.33 del complejo de cobre con perclorato, se observan las señales características del anión a 1088, 1036 y 625 cm^{-1} ; la banda del perclorato muestra un desdoblamiento, que pudiera deberse a la posible coordinación de un oxígeno del perclorato con el ion metálico o a la interacción por enlace de hidrógeno donde estén implicados grupos perclorato. En la Tabla 7.37 se resumen los resultados de este análisis.



Espectro 7.32. Espectro IR del complejo $[\text{NiL9}](\text{NO}_3)_2$



Espectro 7.33. Espectro IR del complejo [CuL9](ClO₄)₂

Tabla 7.37. Resultado del análisis de IR* de L9 y sus complejos

Compuesto	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N-H ν_s y ν_{as}	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArN = R δ_s	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArC=C	$\nu \text{ cm}^{-1}$ anión libre y/o coordinado
L9	3382, 3265	1607	1512, 1466	-----
[NiL9](NO ₃) ₂	3150	1617	1466	1364, 1322, 1047, 865, 825 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[CuL9](ClO ₄) ₂	3323, 3256	1620	1501, 1460	1087, 625 $\nu(\text{ClO}_4^-)$

7.6.4. Reacciones de formación de complejos del ligando L10

Al mezclarse disoluciones etánicas de **L10** con las de los diferentes iones metálicos se observa la formación de sólidos de diferente color a los de las disoluciones de partida. En el caso de la plata, después de dejarse reaccionar durante 30 minutos a temperatura ambiente, se forma un sólido color crema,

que se caracterizó como Ag**L10** además del espejo de plata, lo que sugiere que sucedió una reacción de redox en el sistema. Se repitió el experimento utilizando acetonitrilo como disolvente, observándose la misma situación.

Los complejos con **L11** no se aislaron en condiciones de temperatura ambiente.

7.6.4.1. Caracterización de los complejos de L10

7.6.4.1.1 Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental de los complejos formados con **L10**, los resultados experimentales coinciden con los teóricos esperados ya que los % en cada uno de los elementos no sobrepasa la unidad para las estructuras propuestas. En la Tabla 7.38 se encuentran los resultados de este análisis, así como los % de rendimiento y los colores de cada uno de los complejos con **L10**.

Tabla 7.38. Resultados del análisis elemental, % de rendimiento y color de los complejos de **L10**

Compuesto	Rdto. %	Color	%C exp (teórico)	% H exp (teórico)	% N exp (teórico)
[Cu L10](NO ₃) ₂ C ₁₇ H ₂₄ N ₆ CuO ₇	65	Azul	42.69(41.85)	5.38(4.96)	17.96(17.22)
[Ni L10](ClO ₄) ₂ C ₁₇ H ₂₄ N ₄ NiO ₉ Cl ₂	60	Azul claro	36.54(36.59)	4.42(4.34)	10.70(10.04)
[Zn L10](NO ₃) ₂ C ₁₇ H ₂₄ N ₆ ZnO ₇	66	Crema	40.91(41.69)	5.09(4.94)	17.60(17.16)
[Zn L10](ClO ₄) ₂ C ₁₇ H ₂₄ N ₄ ZnO ₉ Cl ₂	57	Crema	36.23 (36.16)	4.90(4.28)	10.45(9.92)
[Cd L10](NO ₃) ₂ C ₁₇ H ₂₄ N ₆ CdO ₇	65	Crema	38.82(38.04)	4.45(4.51)	15.18(15.66)
[Pb L10](NO ₃) ₂ C ₁₇ H ₂₄ N ₆ PbO ₇	74	Blanco	31.96(32.01)	3.64(3.83)	13.12(13.30)
[Ag L10]ClO ₄ C ₁₇ H ₂₄ N ₄ AgO ₅ Cl	23	Café	40.96 (40.22)	3.94 (4.76)	11.12 (11.03)

7.6.4.1.2. Análisis por espectrometría de infrarrojo

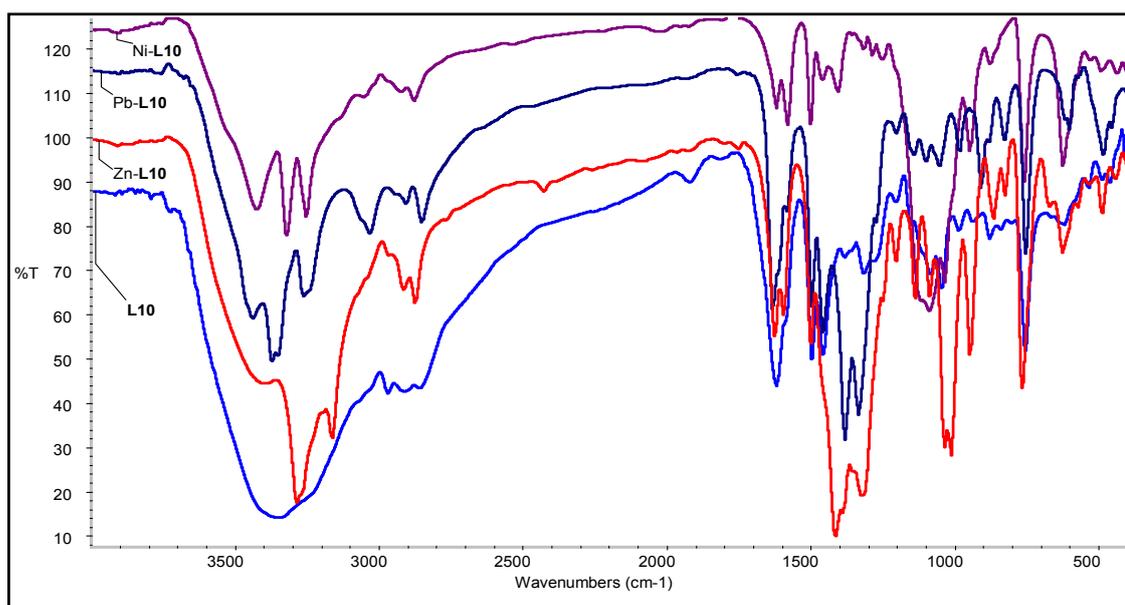
Los espectros de los complejos de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) con **L10**, presentan características muy similares (Espectro 7.34), en todos, se observa claramente la doble banda asociada a las aminas primarias, la del grupo hidroxilo, también se puede apreciar, que aunque en el ligando, la presencia de esta banda no permite distinguir la de las aminas, se observa que hay un desplazamiento de la correspondiente a ellas en los espectros de los complejos. Este desplazamiento puede ser debido a la presencia del ion metálico y a la posible coordinación con los nitrógenos de las aminas. La interacción del ion metálico con el ligando, logra definir la banda del grupo hidroxilo libre, esto de-

bido a que disminuye la flexibilidad de la molécula y las posibles asociaciones intermoleculares.

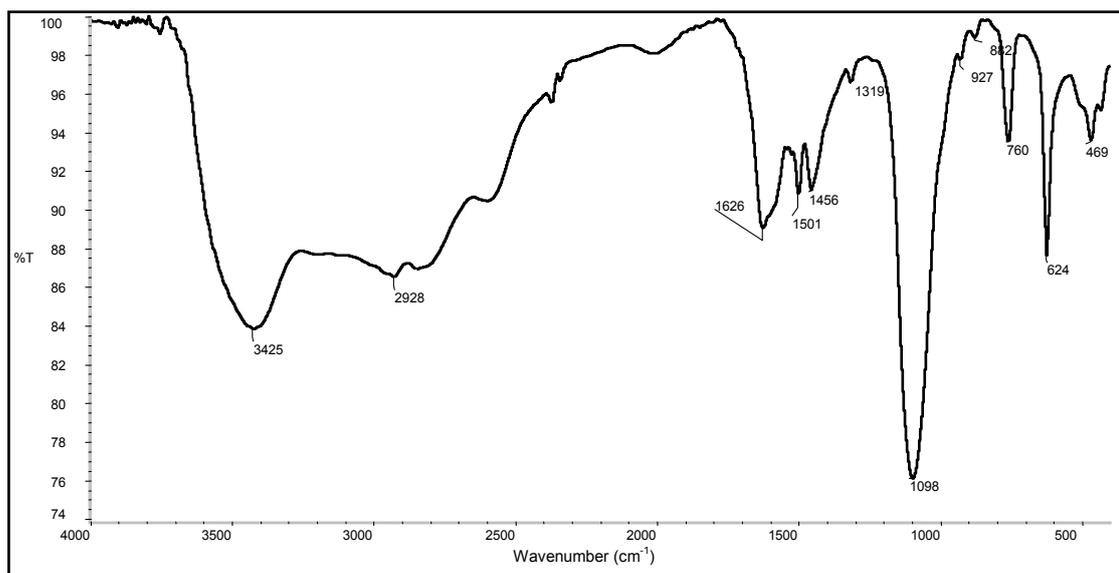
Con respecto al complejo de plata, se comentó en la sección 7.6.4 que al hacer reaccionar **L10** con una disolución de Ag(I), se observa la formación del espejo de plata. Esto se puede deber a que el ligando presenta dos grupos con posibilidad de ser oxidados; el grupo hidroxilo y las aminas primarias o secundarias, si se analiza el Espectro 7.35 correspondiente al complejo de plata no existe una banda asignable a un grupo carbonilo por lo que se descarta la posibilidad de que el grupo hidroxilo se haya podido oxidar, siendo más factible la opción de que la oxidación se dio en las aminas, probablemente con formación de hidroxilamina ya que permanece la banda del grupo hidroxilo a 3425 cm^{-1} y la de torsión N-H a 1626 cm^{-1} , quedando solapadas la de estiramiento de las aminas secundarias con la del O-H.

En todos los espectros de los complejos aparecen las señales correspondientes a los aniones, que no aparece en el espectro del ligando libre (Espectro 7.16, sección 7.4.1.2.3. de este capítulo). Se puede apreciar en el caso de los nitratos que las bandas indican la posible coordinación de al menos uno de ellos al ion metálico correspondiente, (Espectro 7.34, Zn**L10** y Pb**L10**) esta situación no se detecta en los percloratos, excepto en el de níquel (Espectro 7.34 Ni**L10**) donde se observa un desdoblamiento de la banda del perclorato, que puede deberse a la coordinación del oxígeno de un perclorato al níquel o que dicha situación fue ocasionada por la asociación del anión con un protón del disolvente.

En la Tabla 7.39 se resumen las señales obtenidas en los espectros incluyendo la del ligando para una mejor apreciación.



Espectro 7.34. Espectro IR comparativo de L10 y sus complejos de Ni(II), Pb(II) y Zn(II).



Espectro 7.35. Espectro IR del complejo AgL10

Tabla 7.39. Resultados del análisis de IR* de L10 y sus complejos

Compuesto	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ O-H	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N-H ν_s y ν_{as}	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N – H δ_s	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArC=C	$\nu \text{ cm}^{-1}$ anión libre y/o coordinado
L10	3350	Traslapadas con la de O-H	1620	1496, 1457	-----
[CuL10](NO ₃) ₂	3450	3249, 3157	1626	1501, 1417	1388, 1309, 1038, 1004, 867, 826 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[NiL10](ClO ₄) ₂	3427	3323, 3254	1620	1501, 1459	1088, 1035, 877 $\nu(\text{ClO}_4^-)$
[ZnL10](NO ₃) ₂	3445	3285, 3165	1625	1500	1415, 1322, 1032, 1012, 825 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[CdL10](NO ₃) ₂	3440	3311, 3274	1621	1496	1411, 1316, 820 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[PbL10](NO ₃) ₂	3440	3373, 3346	1632	1497, 1457	1381, 1334, 825 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[AgL10]ClO ₄	3425	Solapada con la del O-H	1626	1501, 1456	1098, 624 $\nu(\text{ClO}_4^-)$

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plan. * Realizado en KBr.

7.6.5. Reacciones de formación de complejos del ligando L12

Se logró aislar en condiciones de temperatura ambiente los complejos de L12 con los iones Cu(II), Ni(II) y Zn(II), obteniéndose sólidos de diferentes colores. (Tabla 7.40).

7.6.5.1. Caracterización de los complejos

7.6.5.1.1. Análisis elemental

En la Tabla 7.40 se muestran los resultados del análisis elemental realizado a los diferentes complejos obtenidos con L12, en donde se aprecia que los valo-

res experimentales coinciden con los calculados para la formación de los complejos en una relación de 1:1.

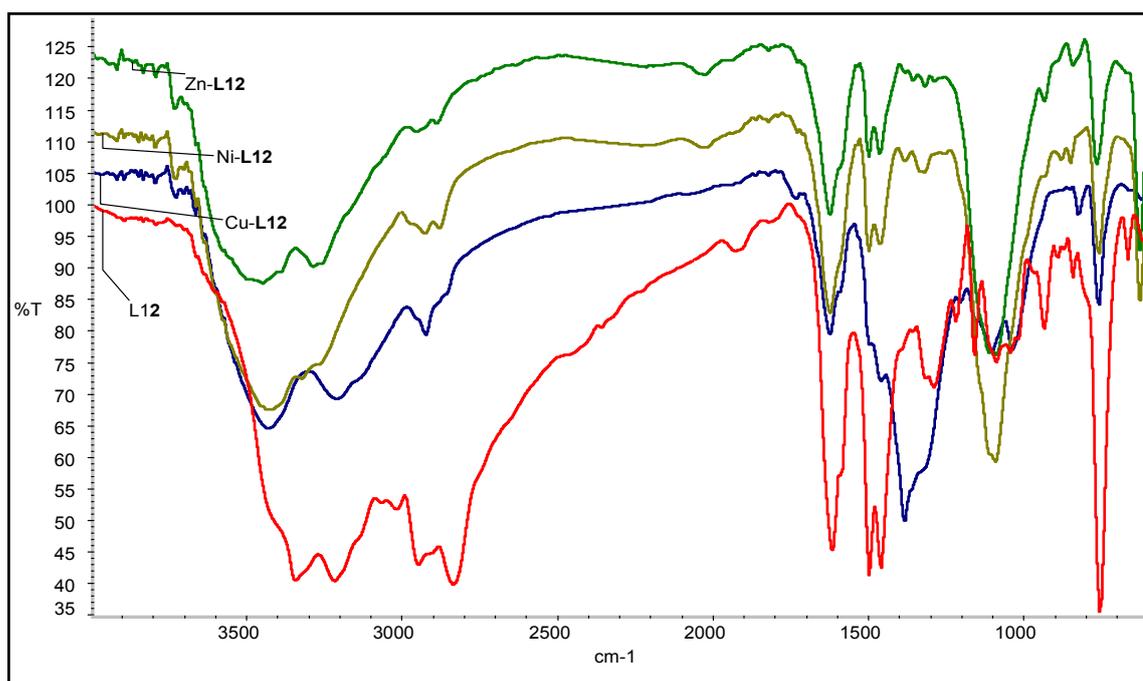
Tabla 7.40. Resultados del análisis elemental, % de rendimiento y color de los complejos de **L12**

Compuesto	Rdto. %	Color	%C exp (teórico)	% H exp (teórico)	% N exp (teórico)
[Cu L12](NO ₃) ₂ C ₂₇ H ₃₉ CuN ₉ O ₆	69	Verde Intenso	49.35 (49.95)	5.39 (6.06)	18.76 (19.42)
[Ni L12](ClO ₄) ₂ C ₂₇ H ₃₉ NiN ₇ O ₈ Cl ₂	60	Morado	44.61(45.18)	5.47 (5.48)	13.45 (13.67)
[Zn L12](ClO ₄) ₂ C ₂₇ H ₃₉ ZnN ₇ O ₈ Cl ₂	52	Amarillo	44.70 (44.67)	4.65 (5.42)	13.73 (13.51)

7.6.5.1.2 Análisis por espectrometría de infrarrojo

Los espectros de los complejos de **L12** presentan las bandas características de las aminas primarias entre 3448-3428 y 3286-3199 cm⁻¹, desplazadas a frecuencias mayores que las correspondientes al ligando a 3244 y 3219 cm⁻¹. El desplazamiento a frecuencias mayores en el caso de los complejos indica una menor asociación de los protones unidos a las aminas, debido a la interacción de los iones metálicos con los nitrógenos de las mismas al coordinarse a éstos (Espectro 7.36).

En los espectros también se aprecian las señales características de los aniones, observándose una serie de bandas para el nitrato en el complejo de cobre, lo que indica la probable coordinación del metal al menos con uno de los nitratos (Espectro 7.36 Cu**L12**). Para los percloratos no hay evidencia de una posible coordinación de los mismos con el ion metálico, ya que en los espectros (Espectro 36 Ni**L12** y Zn**L12**) no se observa desdoblamiento de dicha señal.



Espectro 7.36. Espectro IR comparativo de **L12** y sus complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II)

En la Tabla 7.41 se resume la asignación de señales de los complejos de **L12** comparativamente con el ligando.

Tabla 7.41. Resultados del análisis de IR* de **L12** y sus complejos

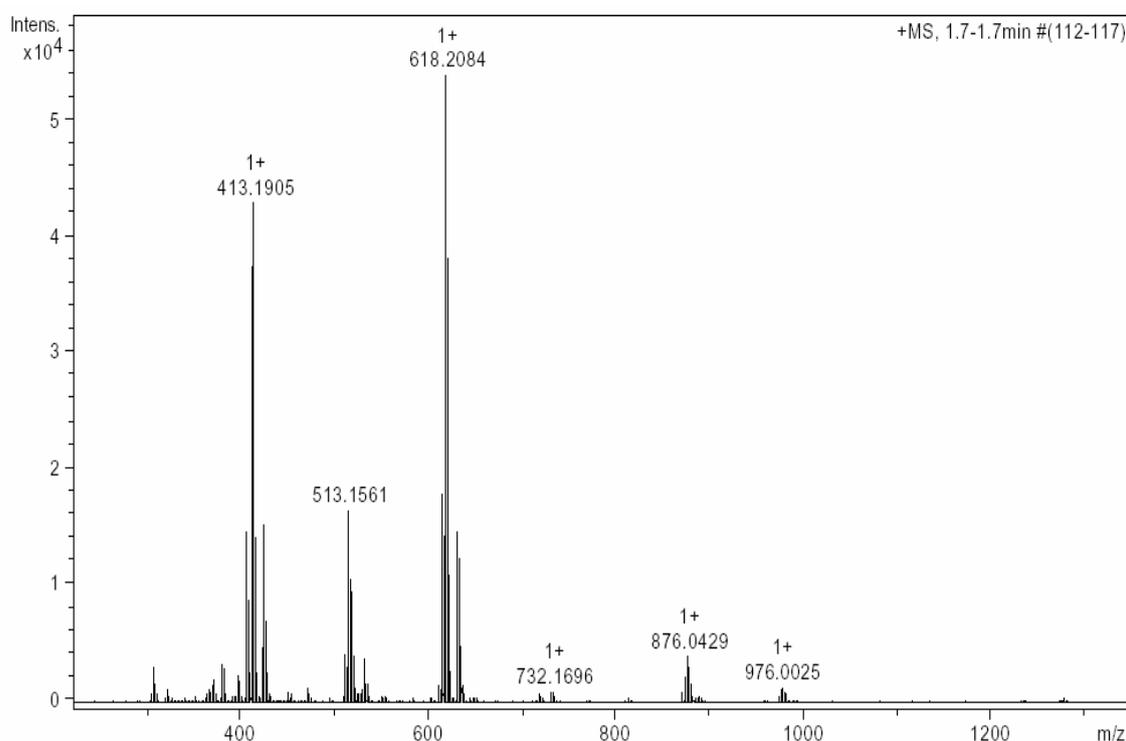
Compuesto	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ N-H ν_s y ν_{as}	$\nu_s \text{ cm}^{-1}$ ArC=C	$\nu \text{ cm}^{-1}$ anión libre y/o coordinado
L12	3344, 3219	1496, 1459	-----
[Cu L12](NO ₃) ₂	3428, 3199	1491, 1458	1373, 1303, 1095, 1033, 825 $\nu(\text{NO}_3^-)$
[Ni L12](ClO ₄) ₂	3430, 3314	1497, 1412	1090, 625 $\nu(\text{ClO}_4^-)$
[Zn L12](ClO ₄) ₂	3449, 3286	1498, 1463	1088, 625 $\nu(\text{ClO}_4^-)$

ν_s Estiramiento simétrico, ν_{as} Estiramiento asimétrico, δ_s Torsión en un plano
* Realizado en KBr.

7.6.5.2.3. Análisis por espectrometría de masas

En los espectros de masas ESI-TOF, de los complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con **L12**, se observan picos que indican la presencia de los complejos propuestos. En el de Cu(II) y Ni(II), se observa un pico asignable al fragmento $[\text{ML12(X)-H}]^+$, donde X puede ser un perclorato o un nitrato con pérdida de protones. Para el complejo de níquel dicho fragmento es atribuible al pico base, para el complejo de zinc el pico base corresponde a $[\text{ZnL12-3H}]^+$. Además, en todos ellos se aprecian señales que pueden ser asignadas a múltiples fragmentos de los complejos (Espectro 7.37).

Los resultados del análisis por masas se resumen en la Tabla 7.42, donde se observa que son consistentes con los datos del análisis elemental, para la obtención de complejos mononucleares y en relación M-L, 1:1.



Espectro 7.37. Espectro de masas ESI-TOF del complejo $[\text{NiL12}](\text{ClO}_4)$

Tabla 7.42. Asignación de picos principales del análisis por espectrometría de masas de los de los complejos de **L12**

Complejos	ESI-TOF EM (uma)
[Cu L12](NO ₃) ₂	518.25 [Cu L12 -8H] ⁺
[Ni L12](ClO ₄) ₂	618.2 [Ni L12 ClO ₄ -H] ⁺
[Zn L12](ClO ₄) ₂	524.2 [Zn L12 -3H] ⁺

7.7. ESTUDIOS DE SELECTIVIDAD

Se estudió la interacción de los macroligandos **L5**, **L7**, **L10** y **L12** con los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I) mediante absorción atómica. En la Tabla 7.43 se muestran los % molares de los iones metálicos unidos a cada uno de los ligandos, en donde se puede observar tal y como se esperaba una gran afinidad hacia los iones metálicos, quedando en el siguiente orden.

L5: Cu(II)>Ni(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ag(I)>Pb(II)

L7: Ag(I)>Cd(II)>Cu(II)>Zn(II)>Ni(II)>Pb(II)

L10: Cu(II)>Ni(II)>Zn(II)>Cd(II)>Pb(II)>Ag(I)

L12: Cu(II)>Ni(II)>Zn(II)

Los ligandos **L5**, **L10** y **L12** son del tipo acíclico y en todos los casos siguen el orden esperado según la serie de Irving-Williams^{93, 152,153}.

El resultado que se muestra en la Tabla 7.43 en cuanto a la baja afinidad relativa del ligando **L10** hacia la plata, está de acuerdo con lo descrito anteriormente, en donde se mencionó que al formarse, también se generaba el espejo de

plata, lo que da lugar a que disminuya la proporción del ion metálico enlazado al ligando.

En los ligandos cíclicos como **L7**, tanto la selectividad como la estabilidad están relacionadas con el radio iónico del metal y el tamaño de la cavidad del ligando; si ambos son los adecuados se presentará la mayor afinidad y mayor estabilidad.

Para **L7**, el orden se justifica, ya que la plata, es la que presenta el radio iónico propicio para ajustarse exactamente al hueco de la cavidad del ligando, formando un complejo endocíclico; por otro lado, el plomo, al presentar un radio iónico mayor al tamaño de la cavidad, forma un complejo exocíclico, causando una gran distorsión en el ligando, afectando tanto la afinidad como la estabilidad del complejo.

Con respecto a los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II), debido a que sus radios iónicos son menores al tamaño de la cavidad, esto no influye, significativamente, en la formación de los complejos, dependiendo entonces, de las preferencias geométricas de los iones metálicos así como, de su afinidad por el ligando y viceversa. Sin embargo, al enlazarse el metal, provocará un cierto grado de distorsión en el macrociclo, que será mayor cuanto más pequeño sea el radio del ion; esto justifica la mayor afinidad del cadmio por **L7** que el resto de los metales, donde sus radios iónicos son relativamente menores al del cadmio (Tabla 7.43). Los complejos formados con los cuatro iones antes mencionados son del tipo endocíclico, lo cual se confirma por las estructuras cristalinas de los mismos. (Figura 7.9).

Tabla 7.43. % de ion metálico enlazado a los ligandos **L5, L7, L10** y **L12**

Ion metálico *radio iónico Å	% de ion metálico enlazado a L5	% de ion metálico enlazado a L7	% de ion metálico enlazado a L10	% de ion metálico enlazado a L12
Cu(II) 0.73	99.23	98.56	97.86	96.74
Ni(II) 0.69	98.70	94.80	95.77	95.90
Ag(I) 1.23	93.30	99.89	65.72	-----
Zn(II) 0.78	97.90	97.11	94.43	92.44
Cd(II) 0.95	96.30	99.10	92.08	-----
Pb(II) 1.55	92.73	85.40	91.90	-----

* R.D. Shannon¹⁵⁴

7.8. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN M-L Y DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

7.8.1. Determinación de la relación M-L por valoración conductimétrica

La relación M-L para los complejos formados con **L5, L7, L10** y **L12** se determinó por valoración conductimétrica, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 6.7.1. Esta relación resulta ser 1:1 en todos los casos.

En las gráficas de las curvas de valoración de cada uno de los complejos se puede apreciar un solo punto de inflexión en torno a los 20 mL de valorante agregado, lo que indica, que únicamente hay un punto de equivalencia, que corresponde a la relación estequiométrica M-L de 1:1 para todos los sistemas. Como ejemplo, en las Figuras 7.10 y 7.11 se aprecian las curvas de valoración

para **L5** y **L7** (ligandos acíclico y cíclico respectivamente) con los iones metálicos estudiados.

La forma en las curvas de valoración lo condiciona la sustitución de unos iones por otros de distinta conductividad. El comportamiento en la tendencia de los diferentes sistemas es relativamente similar y se aprecia que la conductividad antes y después del punto de equivalencia, va en aumento. También se puede apreciar que las curvas de valoración no resultan exactamente iguales, esto se puede explicar si se considera que a la misma temperatura y disolvente, la conductividad depende del número de iones, carga y movilidad en función de la estabilidad y labilidad de los diferentes complejos y, en el caso de los metales muy probablemente del diferente número de coordinación.

En todos los sistemas, al inicio el valor de la conductividad es muy similar, ya que corresponde al ligando solo. Antes del punto de equivalencia la conductividad depende de la reacción que se está llevando a cabo, es decir de la formación del complejo; molecular o iónico. La conductividad va aumentando por ser función de las especies iónicas presentes en el equilibrio y de la naturaleza del complejo.

Después del punto de equivalencia se produce un cambio de conductividad ocasionado por el incremento de iones debido al exceso del reactivo valorante.

También se aprecia, que en general, los puntos de inflexión son poco pronunciados, esto indica que la cantidad de iones en el punto de equivalencia es relativamente baja, lo que sugiere que los complejos son relativamente estables (Figuras 7.10 y 7.11).

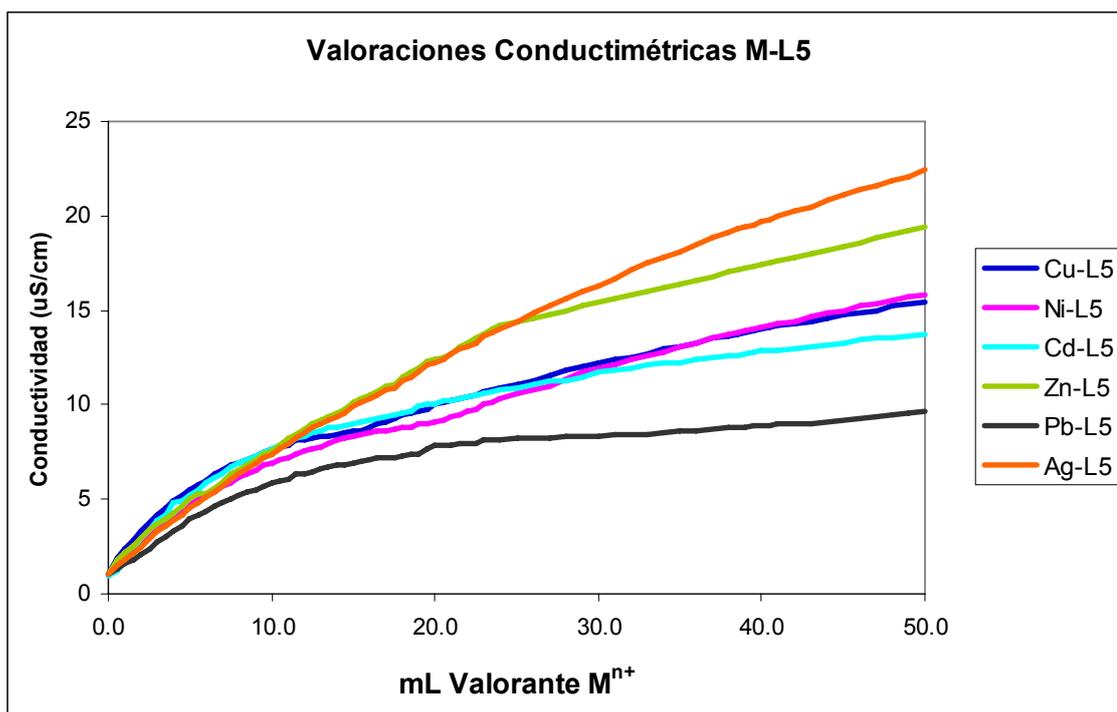


Figura 7.10. Curvas de valoración conductimétricas de L5 con los iones Ag(I), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II).

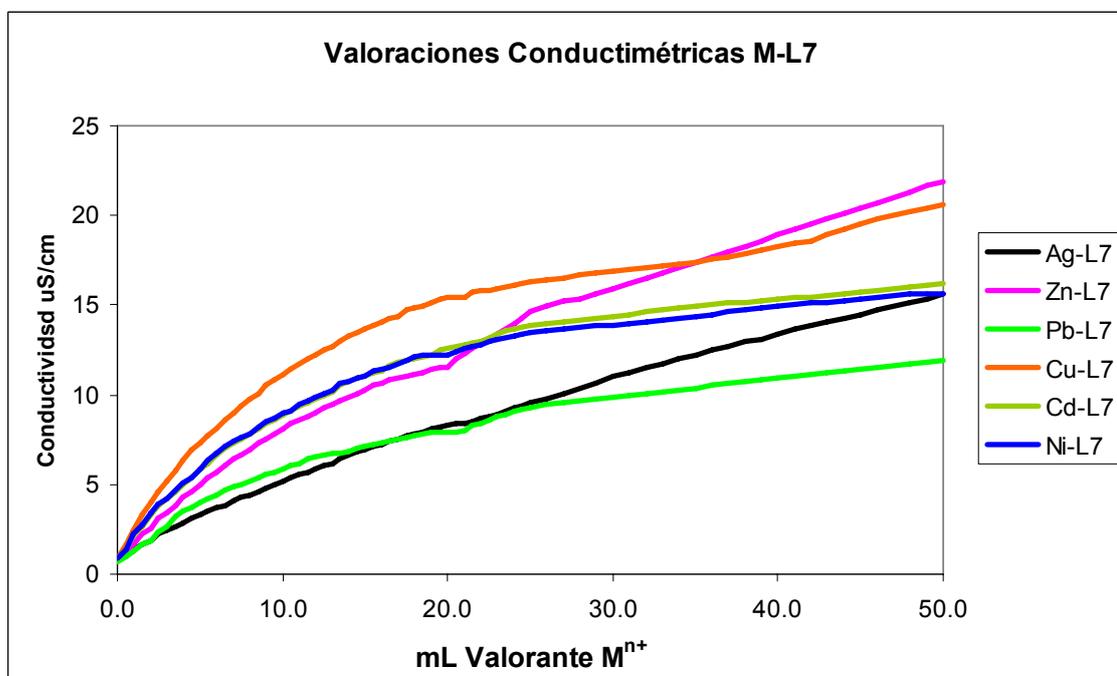


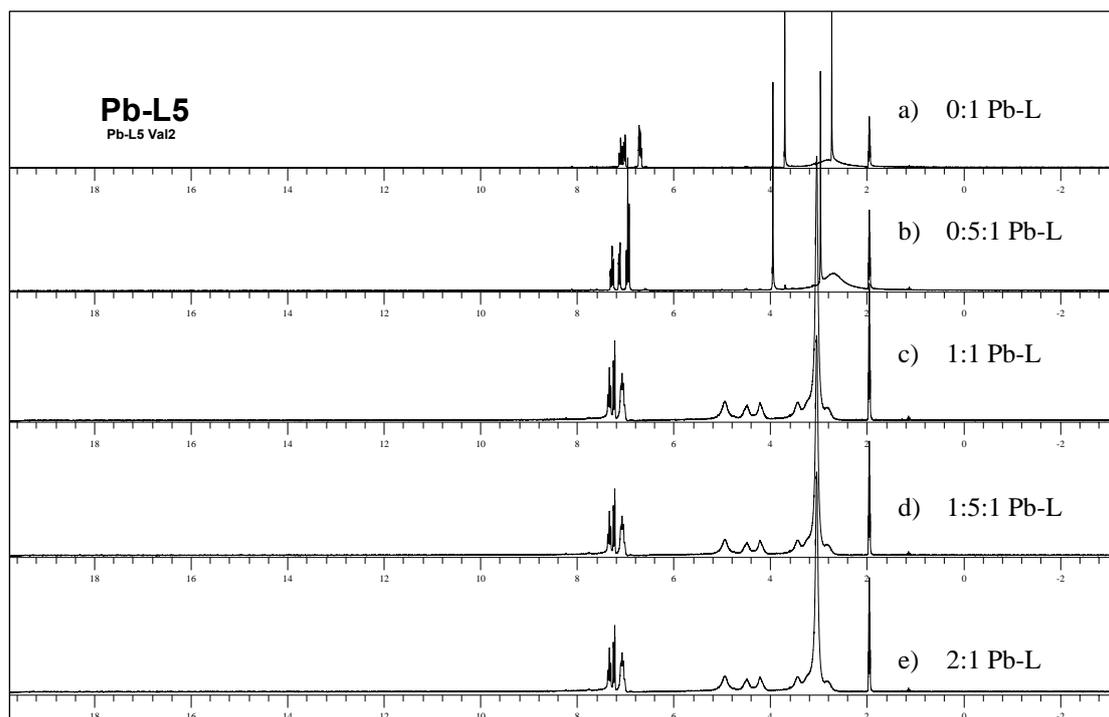
Figura 7.11. Curvas de valoración conductimétricas de L7 con los iones Ag(I), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II).

Para los complejos de Zn(II) y Ag(I) con **L10**, no se encontró un disolvente en el que fueran solubles la sal del metal, el ligando y el complejo, por lo que no se llevó a cabo la citada determinación; sin embargo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los complejos de Cu(II), Ni(II), Cd(II) y Pb(II) con **L5** y al AE, se puede asumir que la relación M-L también es de 1:1.

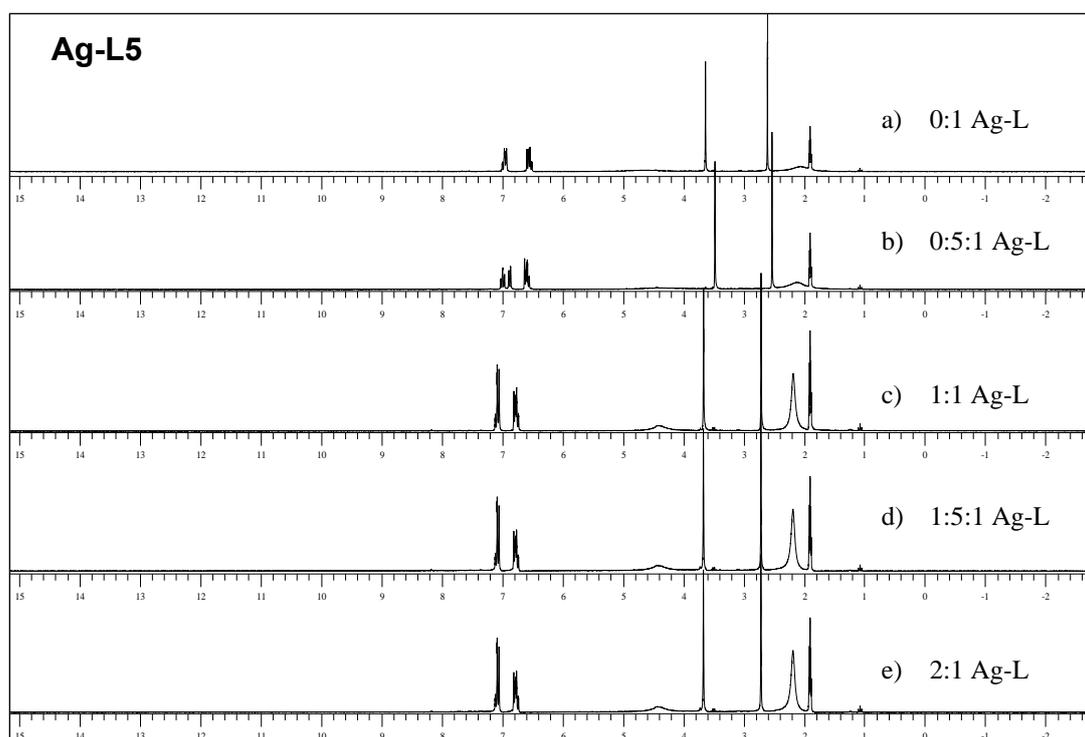
7.8.2 Determinación de la relación M-L por resonancia magnética nuclear

La relación M-L de los complejos diamagnéticos de Ag(I), Zn(II) y Pb(II) con **L7** y de Ag(I) y Pb(II) con **L5** se realizó mediante por valoraciones por ^1H RMN, para esto se partió de disoluciones 0.0053M de **L5** y 0.038M de **L7** (10mg/0.7mL) respectivamente a las que se les fue adicionando por separado diferentes cantidades de una disolución de la sal metálica correspondiente, realizando el espectro de RMN de los ligandos solos y en cada adición de sal metálica. La proporción agregada del metal fue 0.5, 1, 1.5, y 2 con respecto al ligando (espectros 7.38 y 7.39 para las valoraciones con **L5** y espectros 7.40 a 7.42 para las valoraciones con **L7**).

Las valoraciones de Pb(II) y Ag(I) con **L5** muestran resultados muy similares: el primer espectro de cada valoración corresponde al ligando libre, a continuación aparece el de la primera adición (relación M-L 0.5:1), donde se observa distorsión y desplazamiento de las señales con respecto al espectro del ligando puro, adjudicándose esto a la formación del complejo y restos de ligando sin reaccionar. En el tercer espectro correspondiente a la relación 1:1, se sigue apreciando distorsión y desplazamiento de las señales, y por último, tanto en las relaciones M-L 1.5:1 y 2:1 (espectros 4 y 5) no se detectan cambios significativos en los espectros, por lo que se considera que no hay formación sucesiva de otras especies complejas, que indiquen una relación M-L diferente a 1:1, situación que es consistente con lo obtenido en las valoraciones conductimétricas (Sección 7.8.1 de este capítulo).

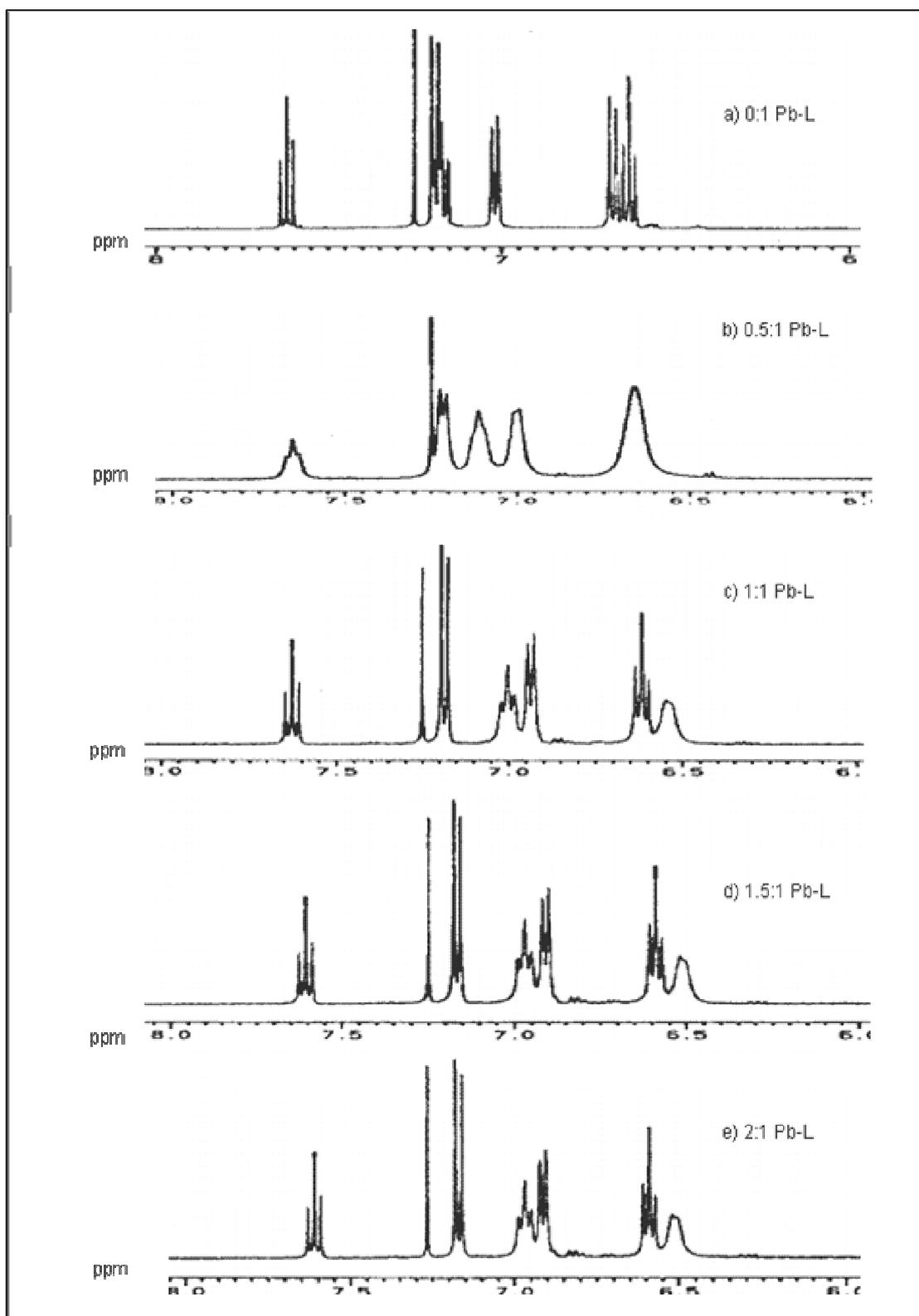


Espectro 7.38. Valoración de ^1H RMN de **L5** con el ion Pb(II) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1.

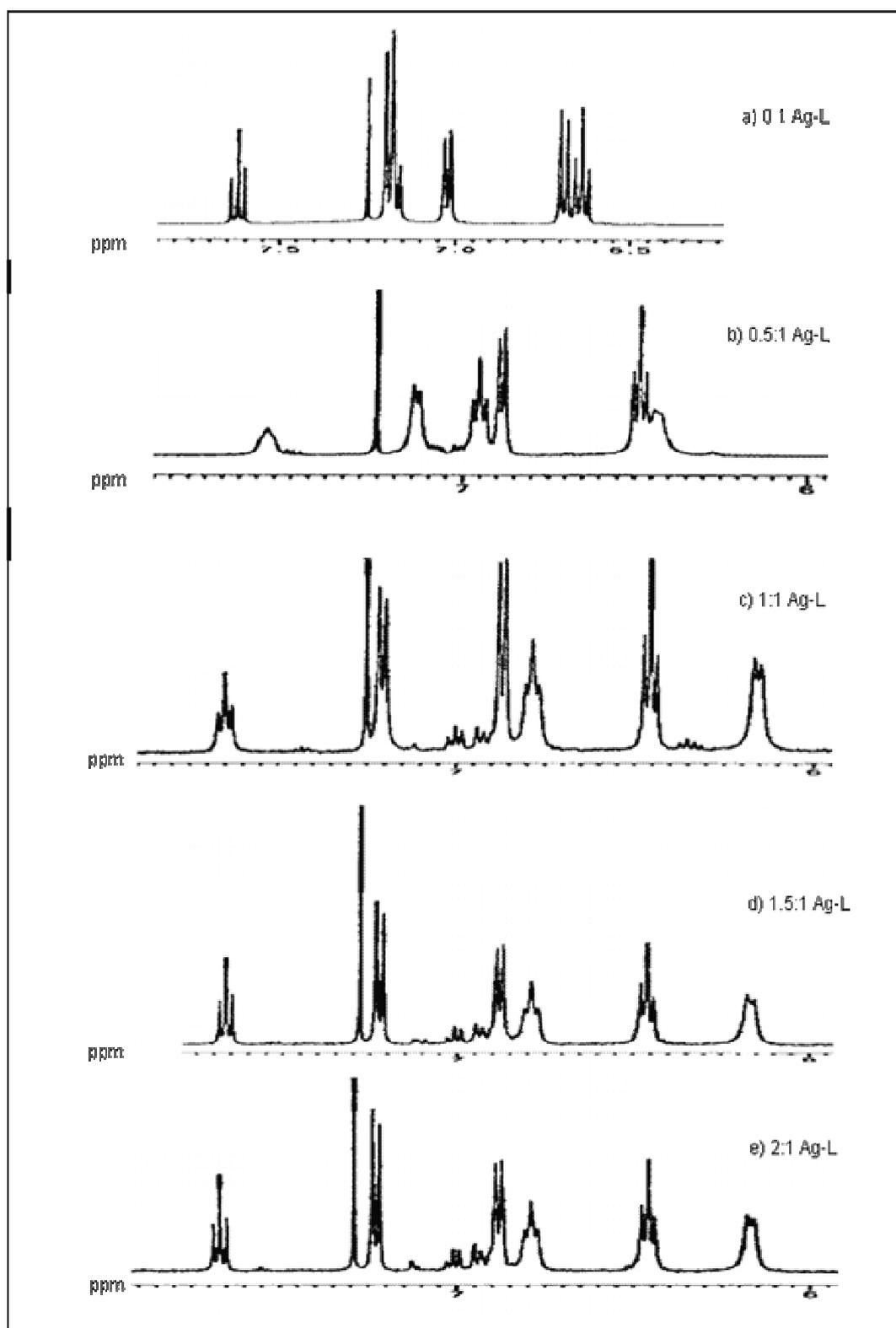


Espectro 7.39. Valoración de ^1H RMN de **L5** con el ion Ag(I) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1

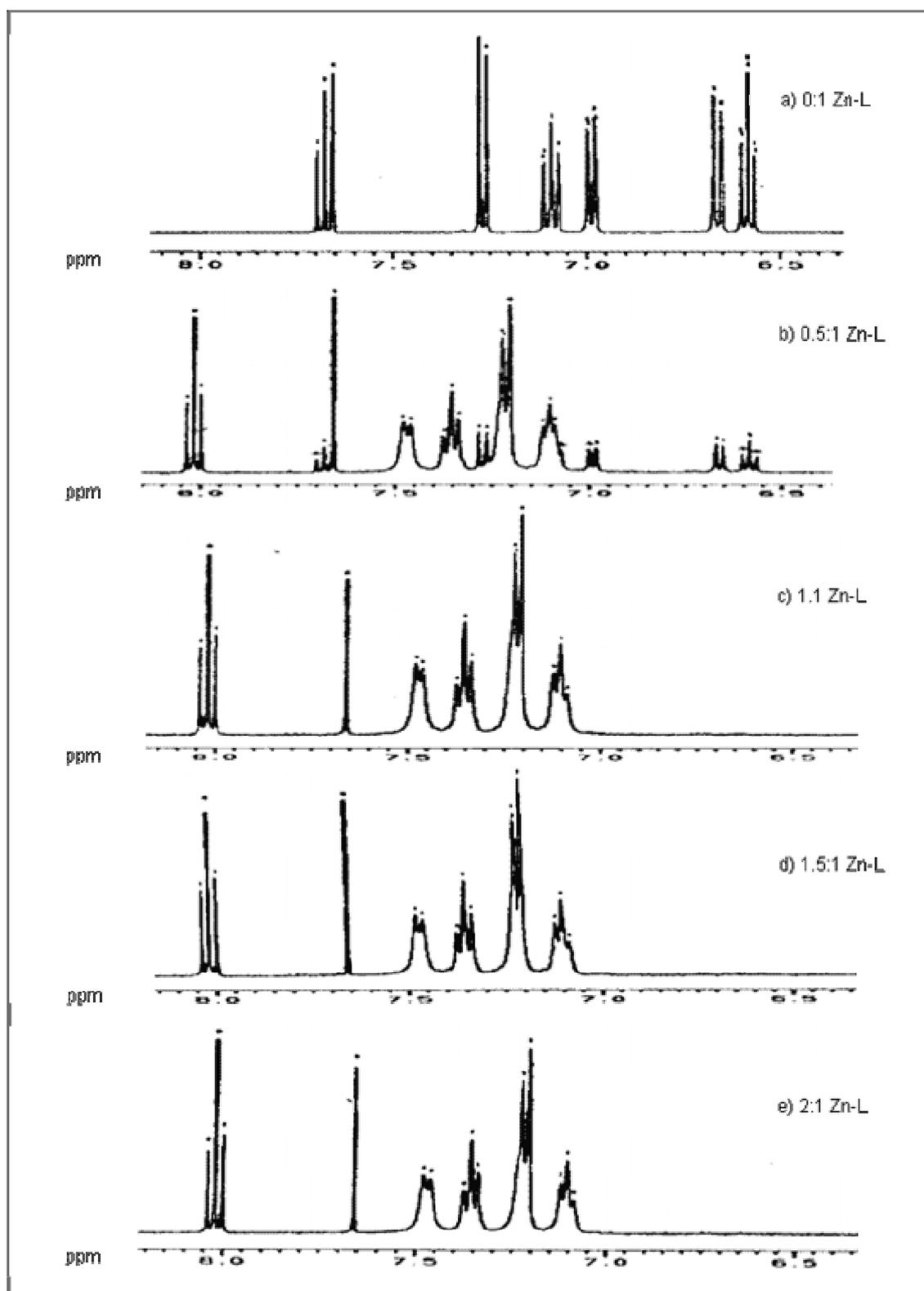
Las valoraciones de los tres iones metálicos con **L7** muestran resultados muy similares: el primer espectro de cada valoración corresponde al ligando libre, seguido del de la primera adición (relación M-L 0.5:1), observándose distorsión en las señales provocado por el cambio en el ambiente químico alrededor de los protones en comparación con el del ligando puro, asumiendo que se debe a la formación del complejo y restos de ligando sin reaccionar. En la relación 1:1 el espectro muestra a su vez desplazamiento y distorsión de las señales, y por último, tanto en las relaciones M-L 1.5:1 y 2:1 no se aprecia cambio significativo en los espectros por lo que se asume que no hay formación consecutiva de otras especies complejas, ratificando la relación M-L de los complejos de 1:1 tal y como se obtuvo por conductimetría.



Espectro 7.40. Valoración por ^1H RMN de **L7** con el ion Pb(II) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1



Espectro 7.41. Valoración de ^1H RMN de L7 con el ion Ag(I); a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1



Espectro 7.42. Valoración de ^1H RMN de L7 con el ion Zn(II); a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1

7.8.3. Determinación de constantes de equilibrio

7.8.3.1 Espectroscopía UV-Vis

La determinación de las constantes de estabilidad de los complejos coloreados de los ligandos **L5**, **L7** y **L12** se realizó por espectroscopía UV-Vis aplicando el método de variaciones continuas (método de Job), de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 6.7.3. En las Tabla 7.44 y 7.45 se muestran los valores obtenidos de absorbancia para cada una de las disoluciones de los diferentes sistemas, medidas a la longitud de onda de máxima absorción de cada complejo.

Tabla 7.44. Absorbancias obtenidas por el método de variaciones continuas para los complejos de Cu(II) y Ni(II) con **L5** y **L7**

Muestra Fracción Molar L	Absorbancia [CuL5] $\lambda_{\text{máx}} = 583.3 \text{ nm}$	Absorbancia [NiL5] $\lambda_{\text{máx}} = 568.7 \text{ nm}$	Absorbancia [CuL7] $\lambda_{\text{máx}} = 618 \text{ nm}$	Absorbancia [NiL7] $\lambda_{\text{máx}} = 835 \text{ nm}$
1	0.0313	0.0001	0.0213	0.0130
0.9	0.2300	0.0047	0.3013	0.0533
0.8	0.4362	0.0450	0.6540	0.0891
0.7	0.5941	0.0850	1.0000	0.1343
0.6	0.7782	0.1270	1.3013	0.1777
0.5	0.9143	0.1660	1.6120	0.1910
0.4	0.7250	0.1265	1.3970	0.1707
0.3	0.5334	0.0890	0.9977	0.1250
0.2	0.3679	0.0430	0.7177	0.0941
0.1	0.1808	0.0050	0.3903	0.0517
0.0	0.0254	-0.0291	-0.0110	0.0220

Tabla 7.45. Absorbancias obtenidas por el método de variaciones continuas para los complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con L12

Muestra Fracción Molar L	Absorbancia [CuL12] $\lambda_{\text{máx}}=561.2 \text{ nm}$	Absorbancia [NiL12] $\lambda_{\text{máx}}= 594.7 \text{ nm}$	Absorbancia [ZnL12] $\lambda_{\text{máx}} =458.8 \text{ nm}$
1	0.0032	0.0021	0.1496
0.9	0.2114	0.2351	0.5178
0.8	0.5039	0.6113	0.9215
0,7	0.8172	0.9178	1.2046
0.6	1.1478	1.2456	1.4208
0.5	1.2949	1.4248	1.1847
0.4	1.0952	1.1256	0.9354
0.3	0.7618	0.7956	0.6243
0.2	0.5093	0.4125	0.4031
0.1	0.2697	0.0790	0.0217
0.0	0.0315	0.0213	0.0105

Del análisis de las gráficas de absorbancia de cada disolución frente a la fracción mol del ligando y del tratamiento matemático de las mismas, se deduce que la relación M-L de todos los complejos es 1:1; además se logró evaluar las constantes de estabilidad descritas en la Tabla 7.46 para cada uno de ellos, comprobando que son termodinámicamente estables. Todas las constantes se evaluaron por triplicado obteniendo en todos los casos un coeficiente de variación (CV) menor al 5%. A manera de ejemplo, En las Figuras 7.12 y 7.13 se muestran las gráficas para los sistemas CuL5 y CuL7.

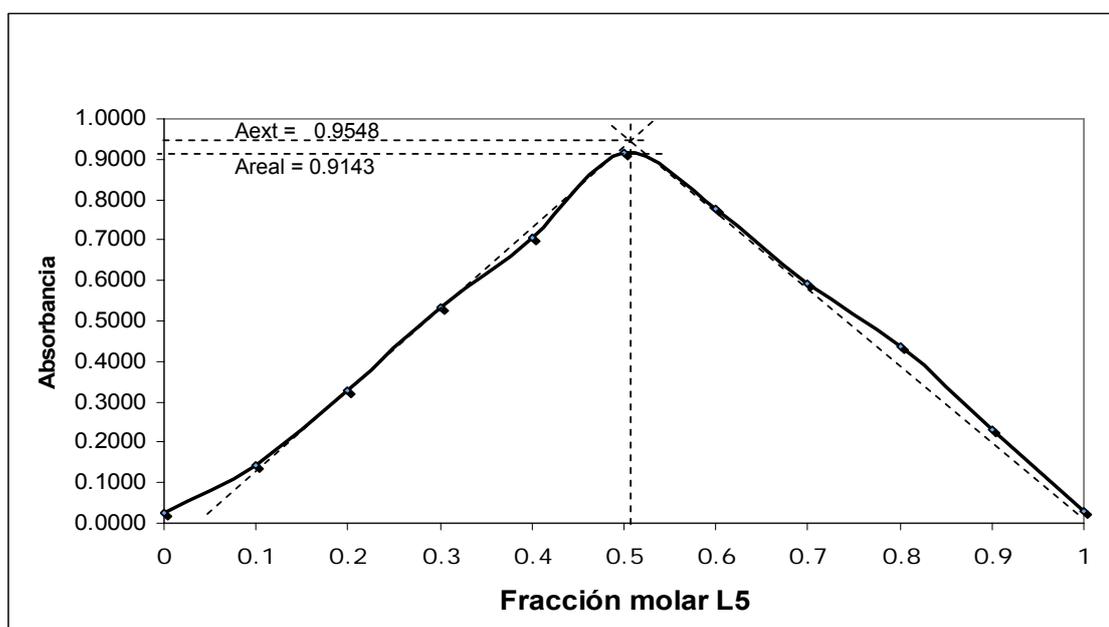


Figura 7.12. Método de las variaciones continuas para el complejo CuL5.

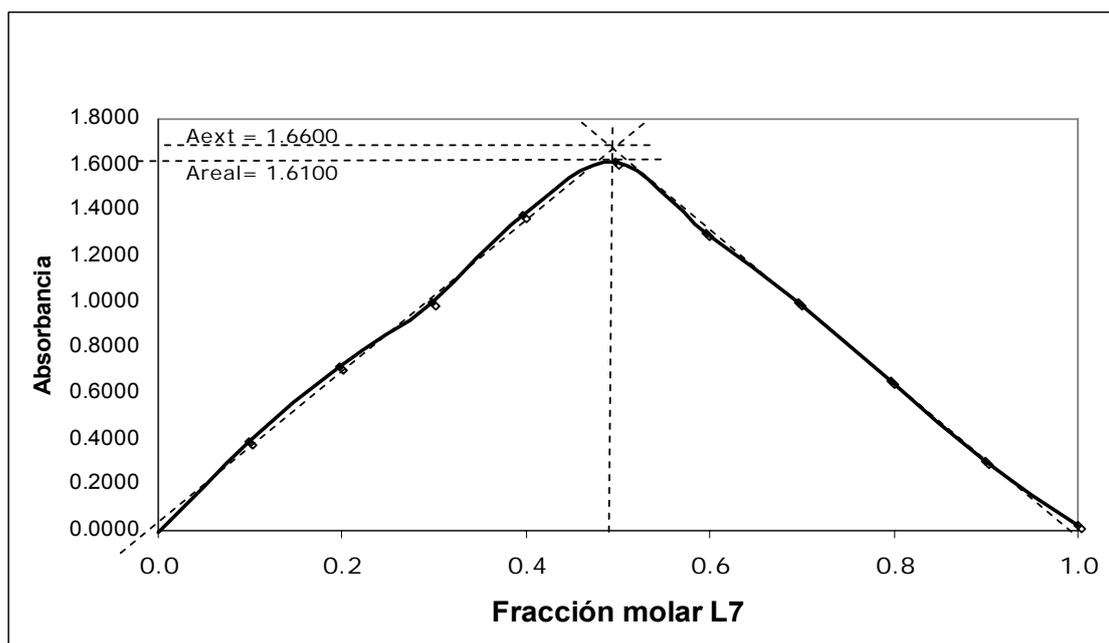


Figura 7.13. Método de las variaciones continuas para el complejo CuL7.

Tabla 7.46. Constantes de equilibrio determinadas por UV-Vis para los complejos de **L5**, **L7** y **L12**

Complejo	Constante de equilibrio K_f [M-L]	Desviación estándar	Coefficiente de variación
[CuL5]	$1.06 \times 10^7 \pm 1.05 \times 10^6$	4.38×10^5	4.13
[NiL5]	$1.58 \times 10^7 \pm 1.74 \times 10^6$	7.00×10^5	4.4
[CuL7]	$2.26 \times 10^7 \pm 2.16 \times 10^6$	9.85×10^5	4.1
[NiL7]	$1.54 \times 10^6 \pm 1.63 \times 10^5$	6.56×10^4	4.3
[CuL12]	$2.48 \times 10^7 \pm 2.52 \times 10^6$	1.04×10^6	4.2
[NiL12]	$2.43 \times 10^6 \pm 2.45 \times 10^5$	9.85×10^4	4.1
[ZnL12]	$1.18 \times 10^6 \pm 1.24 \times 10^5$	5.20×10^4	4.2

* Valor medio de la constante de equilibrio
 +/- límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

En los complejos formados con los ligandos acíclicos, los valores de las constantes coinciden con los esperados de acuerdo a la serie de Irving Williams, y con los resultados del estudio de selectividad realizado por A. A (sección 7.7)

Para el caso del ligando cíclico **L7**, los resultados concuerdan con lo esperados en función del radio iónico y tamaño de la cavidad del macrociclo, así como de las preferencias geométricas del ion metálico y su afinidad por el ligando.

Comparando los valores de las constantes de equilibrio de los complejos de Cu(II) y Ni(II) con **L5** y **L12** con respecto a **L7**, se esperaba que resultaran de mayor estabilidad los macrocíclicos con respecto a los acíclicos, sin embargo, no fue así, ya que resultaron muy similares e incluso en el caso del Ni(II) fue menor a los acíclicos. Esto probablemente se deba a que los iones metálicos poseen un radio menor al tamaño de la cavidad de **L7**, y las causas predominantes para la estabilidad de los complejos se deben principalmente a las preferencias geométricas del metal y a la afinidad por el ligando. La formación de

los complejos cíclicos da lugar a una mayor distorsión en el ligando, lo que conduce a la formación de estructuras geométricas distorsionadas afectando la estabilidad esperada (Figura 7.9, sección 7.6.2.1.5)

Para los complejos de **L10** no fue posible realizar el estudio debido a que en las concentraciones en que fue necesario preparar las muestras para que tanto la sal del metal, el ligando y el complejo fueran solubles, los valores leídos de absorbancia resultaron muy bajos, por lo que no fue posible tratar adecuadamente los datos.

7.8.3.2. Determinación de constantes de equilibrio por potenciometría

Para la determinación de las constantes de equilibrio por valoraciones potenciométricas de Ag(I), Zn(II), Pb(II) y Cd(II) con **L5**, **L7** y **L10** se siguió el procedimiento descrito en la sección 6.7.3.

Las curvas de calibrado [Figura 7.14 para Cd(II)] de cada uno de los iones metálicos están definidas por la siguiente ecuación derivada de la ecuación de Nernst:

$$E_{Célula} = K_{Célula} + \frac{0.0592}{n} \cdot \log[M^{n+}]$$

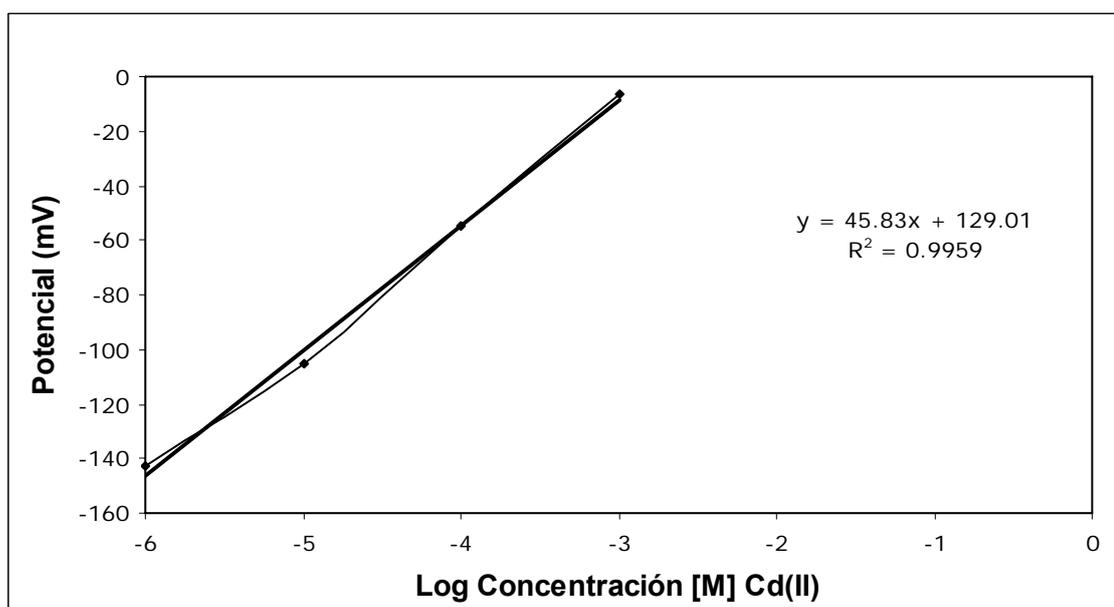


Figura 7.14. Curva de calibrado potenciométrica Cd(II)

Las constantes de las células (Tabla 7.47) se establecieron por extrapolación de la curvas de calibrado para cada sistema, estos valores y el potencial de célula obtenido en el punto final de cada valoración, se sustituyeron en la ecuación de Nernst para determinar la concentración al equilibrio de cada ion metálico. Los datos de las concentraciones iniciales y al equilibrio, así como del potencial en el punto final, se muestran en la Tabla 7.48.

Tabla 7.47. Constantes de las células obtenidas de las curvas de calibrado

Ion metálico	Constante de la célula
Zn(II)	-11.3
Cd(II)	129.01
Pb(II)	-204.94
Ag(I)	10.4

Tabla 7.48. Datos de concentración molar inicial y de equilibrio para cada ion metálico y el potencial final correspondiente a las valoraciones con los diferentes ligandos.

Complejo	Concentración inicial mol/L [M ⁿ⁺]	Concentración al equilibrio mol/L [M ⁿ⁺]	Potencial en el punto final mV
[ZnL5]	1.00 X 10 ⁻³	2.90 x 10 ⁻⁵	0.41
[CdL5]	1.00 X 10 ⁻³	7.25 x 10 ⁻⁵	-60.7
[PbL5]	1.00 X 10 ⁻³	1.72 x 10 ⁻⁴	-288.3
*[AgL5]	1.00 x 10 ⁻⁴	1.24 X 10 ⁻⁶	-46.89
[ZnL7]	1.00 x 10 ⁻⁴	3.63 X 10 ⁻⁶	2.74
[CdL7]	1.00 X 10 ⁻⁴	3.16 X 10 ⁻⁶	-123.1
[PbL7]	1.00 X 10 ⁻⁴	2.18 x 10 ⁻⁵	-308
[AgL7]	1.00 X 10 ⁻³	7.74 X 10 ⁻⁶	-39.18
[CdL10]	1.00 X 10 ⁻³	2.01 x 10 ⁻⁴	-40.4
[PbL10]	1.00 X 10 ⁻³	2.40 x 10 ⁻⁴	-284.97

*Se determinó por potenciometría directa

En las curvas de valoración se observan un solo punto de equivalencia que corresponde a la relación M-L de 1:1, esta relación coincide con las determinadas por conductimetría para todos los casos. A manera de ejemplo en la Figura 7.15 se muestra la curva de valoración del CdL5.

Los valores de las constantes de equilibrio obtenidas se muestran en la Tabla 7.49, donde se puede apreciar que los complejos son termodinámicamente estables. Todas las constantes se determinaron por triplicado obteniendo un CV menor al 5% para todos los sistemas.

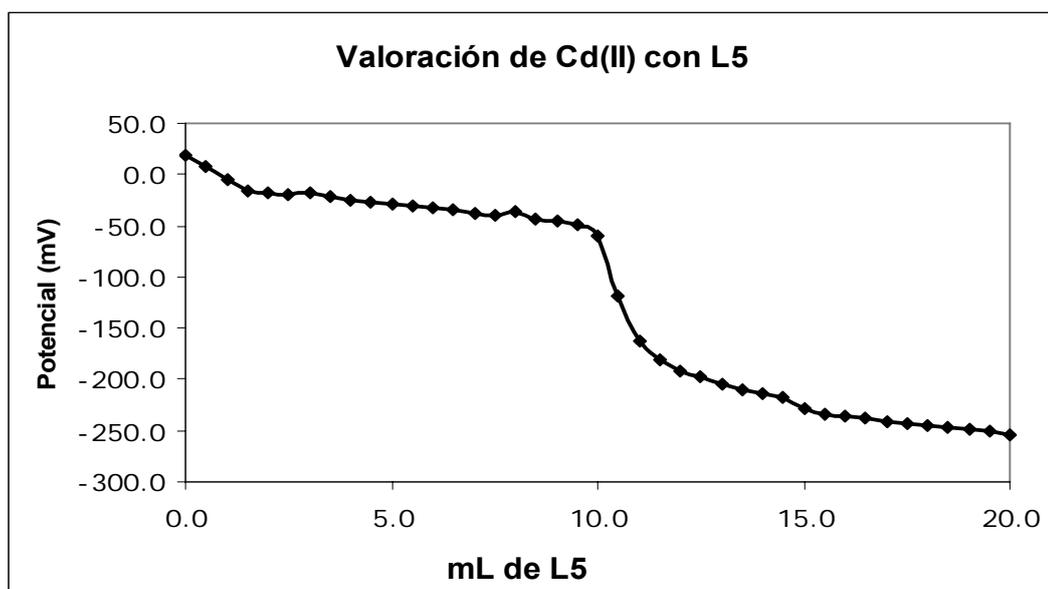


Figura 7.15. Curva de valoración potenciométrica CdL5

Tabla 7.49. Constantes de equilibrio determinadas por potenciometría para los complejos con L5, L7 y L10.

Complejo	*Constante de equilibrio K_f [M-L]	Desviación estándar	Coefficiente de variación
[ZnL5]	1.15×10^6 +/- 1.04×10^5	4.17×10^4	3.6
[CdL5]	1.76×10^5 +/- 1.94×10^4	7.81×10^3	4.4
[PbL5]	2.91×10^4 +/- 1.51×10^3	1.13×10^3	4.1
[AgL5]	8.83×10^4 +/- 8.76×10^3	1.26×10^3	4.1
[ZnL7]	7.37×10^6 +/- 7.34×10^5	4.29×10^4	4.1
[CdL7]	9.70×10^6 +/- 9.70×10^5	3.92×10^5	4.0
[PbL7]	1.66×10^5 +/- 1.63×10^4	6.56×10^3	4.0

Complejo	*Constante de equilibrio K_f [M-L]	Desviación estándar	Coefficiente de variación
[AgL7]	1.66×10^7 +/- 1.74×10^6	7.00×10^5	4.2
[CdL10]	1.98×10^4 +/- 2.21×10^3	8.89×10^2	4.6
[PbL10]	1.32×10^4 +/- 1.30×10^3	6.08×10^2	4.5

* Valor medio de la constante de equilibrio

+/-= límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

En los complejos formados con los ligandos acíclicos, al igual que las determinadas por UV-Vis, los valores de las constantes coinciden con los esperados de acuerdo a la serie de Irving Williams, y con los resultados del estudio de selectividad realizado por A.A (sección 7.7 de este capítulo). Zn(II)>Cd(II)>Ag(I) >Pb(II) con **L5** y Cd(II)>Pb(II) con **L10**.

El orden en la estabilidad de los complejos con el receptor **L7**, son congruentes con los esperados en función del tamaño de la cavidad del macrociclo y del radio iónico de los metales, así como con las preferencias geométricas del metal y de la afinidad. Como se mencionó anteriormente, el radio iónico de la plata coincide con el tamaño de la cavidad y tal y como se esperaba, resultó ser el complejo más estable, seguido del Cd(II) y del Zn(II) que poseen radios iónicos menores al de la Ag(I), y finalmente el Pb(II), el cual por tener el radio iónico mayor al de la cavidad, al formar el complejo distorsiona fuertemente al ligando, induciendo a que el metal en el macrociclo, quede fuera de la cavidad. Estos resultados concuerdan con la afinidad que el ligando manifestó hacia los iones (sección 7.7) Ag(I)>Cd(II)>Zn(II)>Pb(II).

Asimismo, al comparar los valores de las constantes de equilibrio de los complejos de **L5** con respecto a **L7**, se aprecia que en todos los casos los complejos macrocíclicos son más estables que los correspondientes acíclicos, a excepción del complejo de Zn(II) en donde se asume que, al ser el radio iónico

del Zn(II) más pequeño que la cavidad, al formar el complejo provoca que el ligando sufra distorsión al enlazarse a éste afectando la estabilidad. (Figura 7.9, sección 7.6.2.1.5). La estabilidad de los complejos de Pb(II) son muy similares ya que con **L7** es del tipo exocíclico.

7.8.3.3 Determinación de la constante de equilibrio por conductimetría

Se estudió el comportamiento de los complejos en disolución de Ni(II) y Co(II) por conductimetría, mostrándose en las Figuras 7.16 y 7.17, las gráficas para los complejos, que representan la ecuación de Kohlrausch y que relacionan la conductividad equivalente con la concentración y de las cuales se obtienen las constantes de equilibrio.

De acuerdo con los resultados de dicho estudio, (Tablas 7.50 y 7.51) las constantes de formación propuestas para los complejos resultaron ser $K_{fNiL1} = 7.51 \times 10^6$ y $K_{fCoL1} = 1.25 \times 10^5$. Teniendo en cuenta estos valores, se puede decir que la estabilidad termodinámica de los complejos es evidente.

Tabla 7.50. Resultados de la determinación por conductimetría de la constante de equilibrio para el complejo [NiL1]SO₄

Concentración mol/L [NiL1]SO ₄	μS/cm	Conductividad equivalente Λ _{eq} μS/cm ² /eq	CΛ _{eq}	1/Λ _{eq}
5.0x10 ⁻³	41 665	8333	40.50	1.2x10 ⁻⁴
2.5x10 ⁻³	28 735	11494	28.60	8.7 x10 ⁻⁵
1.2x10 ⁻³	19 354	16129	20.10	6.2 x10 ⁻⁵
6.3x10 ⁻⁴	14 318	22727	14.35	4.4 x10 ⁻⁵
3.1x10 ⁻⁴	9687	31250	9.76	3.2 x10 ⁻⁵
1.6 x10 ⁻⁴	6956	43478	6.79	2.3 x10 ⁻⁵
K_f = 7.51x10⁶				

Tabla 7.51. Resultados de la determinación por conductimetría de la constante de equilibrio para el complejo [CoL1]SO₄

Concentración mol/L [CoL1]SO ₄	μS/cm	Conductividad equivalente Λ _{eq} μS/cm ² /eq	CΛ _{eq}	1/Λ _{eq}
5.0x10 ⁻⁴	1178	2356	1.17	4.24 x 10 ⁻⁴
2.6 x10 ⁻⁴	925	3555	0.91	2.81x10 ⁻⁴
4.0x10 ⁻⁵	550	13750	0.55	7.27x10 ⁻⁵
8.1x10 ⁻⁶	440	54054	0.44	1.85x10 ⁻⁵
1.3 x10 ⁻⁶	350	269541	0.35	3.71x10 ⁻⁶
K_f = 1.25x10⁵				

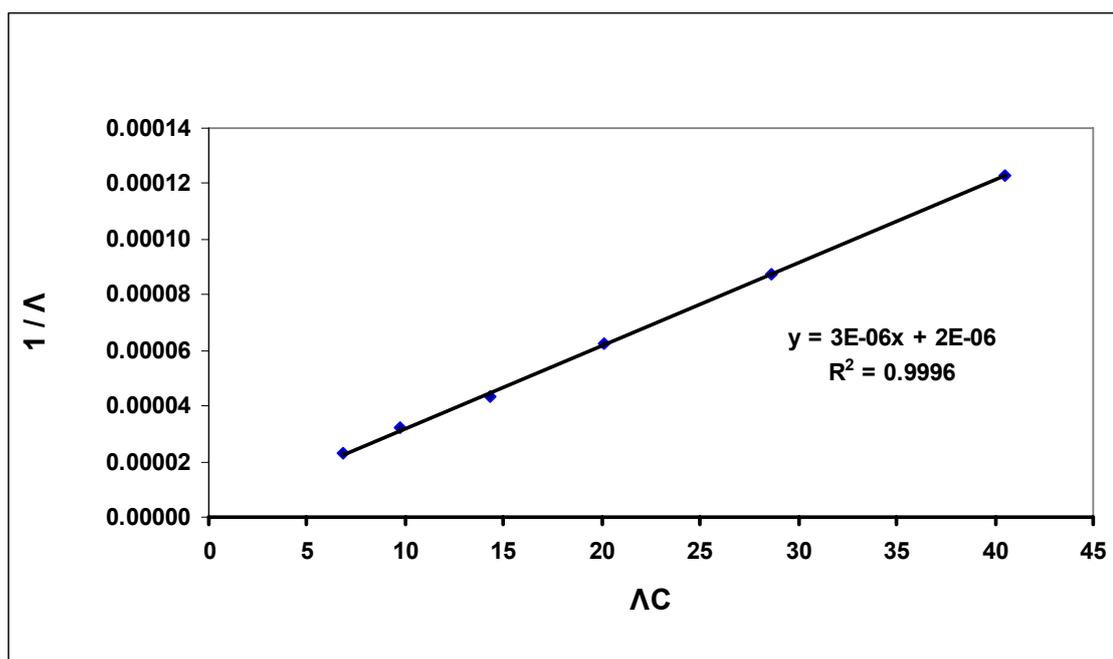


Figura 7.16. Relación de la conductividad equivalente con la concentración para el complejo NiL1.

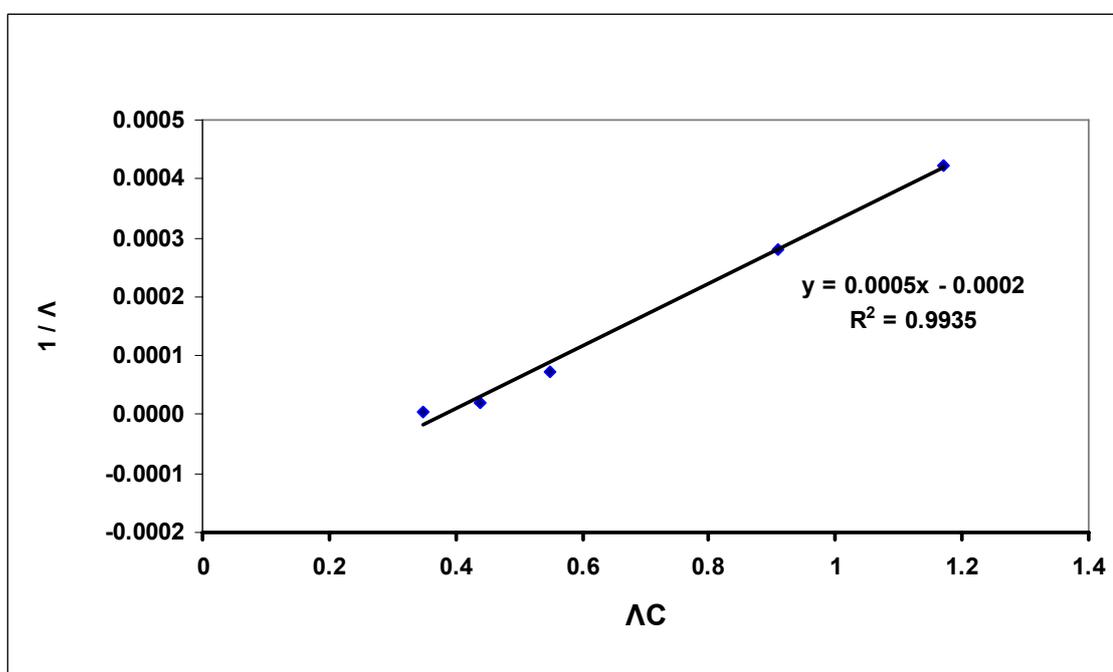


Figura 7.17. Relación de la conductividad equivalente con la concentración para el complejo CoL1

8. APLICACIONES

8. APLICACIONES

8.1. EXTRACCIÓN DE METALES

Uno de los enfoques principales del presente trabajo fue determinar la capacidad de los ligandos sintetizados como agentes de extracción de iones metálicos para su utilización en muestras de agua sintética o modelo y crudas. La finalidad es ayudar a disminuir la concentración de metales por debajo de los límites que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996¹²⁹ (Tabla 8.1) para el vertido de las aguas residuales al alcantarillado urbano o municipal.

Tabla 8.1. Límites máximos permisibles NOM-002-ECOL-1996

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES NOM-002-ECOL-1996			
PARÁMETROS mg/L	Promedio Mensual mg/L	Promedio Diario mg/L	Instantáneo mg/L
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mL/L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Para llevar a cabo el estudio se seleccionaron los ligandos insolubles en el medio de reacción, obtenidos con mayor rendimiento y que formaron complejos a temperatura ambiente. Un factor muy importante que también se consideró en la selección fue la estabilidad de los complejos reflejada en los valores de las constantes de equilibrio que se determinaron como se describe en la sección 7.8.3 del capítulo 7. Teniendo en cuenta lo anterior, los ligandos seleccionados para probarse como agentes de extracción fueron **L5**, **L7** y **L10** para Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I) y **L12** para Cu(II), Ni(II) y Zn(II).

El estudio se inició con la preparación de las muestras sintéticas considerando la relación M-L 1:1 anteriormente establecida, el tipo de metales presentes en las aguas crudas y sus concentraciones determinadas por absorción atómica previo tratamiento de las mismas el cual se menciona más adelante.

Las cuatro muestras de agua cruda ensayadas fueron originarias del estado de Nuevo León, México. Dos de ellas procedentes de industrias de Monterrey, N. L., la tercera del arroyo Topo Chico (Figura 8.1) y la cuarta del Río San Juan, muy cercana a la Presa de la Boca, (Figura 8.2) ambos sitios se encuentran en la zona metropolitana de la Cd. de Monterrey. Cabe mencionar que la Presa de la Boca es una de las fuentes principales que abastece de agua a esta ciudad.



Figura 8.1. Mapa que muestra el punto de muestreo del Arroyo Topo Chico



Figura 8.2. Mapa que muestra el punto de muestreo del Río San Juan

A las muestras de agua cruda se les dio un pretratamiento para eliminar materia orgánica, que consistió en someterlas a un proceso de ozonólisis durante 30 min. Para las muestras de origen industrial esto no fue suficiente, ya que mostraron turbidez, por lo que se les aplicó además, una digestión con HNO_3 concentrado (5mL por cada 100mL de agua). Se llevaron a sequedad, se recuperaron con HCl concentrado (5mL) y posteriormente se llevaron a un pH de 5 con NaOH.

Finalmente la concentración de los metales se determinó por absorción atómica, previa obtención de las curvas de calibrado para cada uno de los metales. La Tabla 8.2 muestra los resultados.

Tabla 8.2. Concentraciones iniciales de metales presentes en las muestras de agua cruda

Procedencia de la Muestra	Cu mg/L	Ni mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L
Arroyo Topo Chico	3.01 +/- 0.19	3.35 +/- 0.21	3.49 +/- 0.22	*-----
Río San Juan	2.96 +/- 0.23	2.20 +/- 0.18	2.65 +/- 0.21	*-----
Industria 1	6.63 +/- 0.39	12.5 +/- 0.66	2.02 +/- 0.17	5.37 +/- 0.31
Industria 2	**-----	24.0 +/- 1.20	72.0 +/- 3.6	*-----

Ag < 0.20 mg/L y Cd < 0.10 mg/L

* < 0.20 mg/L, ** < 0.50 mg/L

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

Una vez determinada la composición de las muestras de agua cruda, se prepararon las muestras sintéticas, mezclando 0.10 mmoles de uno a cuatro iones metálicos. El ligando en todas las muestras se agregó en exceso teniendo en cuenta que la relación M-L es de 1:1. Seguidamente, se dejaron reaccionar durante una hora para permitir que se alcanzara el equilibrio; los sólidos se separaron y se lavaron con etanol, el filtrado y las aguas de lavado se acidificaron con HNO_3 y se aforaron a 50 mL; se tomó una alícuota de 1 mL de esta disolución y se aforó a 100 mL con agua desionizada, finalmente se determinó por absorción atómica la concentración residual de los metales (no unida al ligando).

Este estudio se extendió a la preparación de muestras de agua con metales no presentes en las aguas crudas, como Cd(II) y Ag(I) con la finalidad de determinar la capacidad de los ligandos para la extracción de los mismos.

Todas las muestras de agua cruda y sintética se analizaron por triplicado, determinando el coeficiente de variación (CV) y el intervalo de confianza para un nivel de confianza del 95%. El CV resultó menor al 5 % en todos los casos.

El resultado del análisis de las aguas sintéticas se muestra en las Tablas 8.3 a 8.6. en donde se puede apreciar que en todos los casos los ligandos lograron disminuir considerablemente la cantidad de los metales en las diferentes muestras sintéticas, de tal manera que las concentraciones residuales obtenidas no sobrepasan los límites permitidos por la norma oficial (NOM-002-ECOL-1996 Tabla 8.1.).

Tabla 8.3. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L5

Composición de la Muestra	Cu(II) Residual mg/L	Ni(II) Residual mg/L	Zn(II) Residual mg/L	Cd(II) Residual mg/L	Pb(II) Residual mg/L	Ag(I) Residual mg/L
L + Cu	0.14+/- 0.02					
L+ Ni		0.23+/- 0.02				
L + Zn			0.42+/- 0.03			
L + Cd				0.33+/- 0.03		
L+ Pb					0.50+/- 0.04	
L + Ag						0.38+/- 0.03
L + Ag + Zn + Pb			0.4+/- 0.03		0.63+/- 0.06	0.47+/- 0.03
L + Cu + Ni + Zn	0.20+/- 0.02	0.36+/- 0.02	0.49+/- 0.03			
L + Cu + Ni + Cd	0.23+/- 0.02	0.39+/- 0.04		0.46+/- 0.04		
L + Cu+ Ni +Zn + Pb	0.29+/- 0.02	0.43+/- 0.04	0.42+/- 0.03		0.77+/- 0.07	

El ligando se agregó en exceso

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

Tabla 8.4. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L7

Composición de la Muestra	Cu(II) Residual mg/L	Ni(II) Residual mg/L	Zn(II) Residual mg/L	Cd(II) Residual mg/L	Pb(II) Residual mg/L	Ag(I) Residual mg/L
L + Cu	0.32+/- 0.03					
L+ Ni		0.49+/- 0.03				
L + Zn			0.46+/- 0.04			
L + Cd				0.23+/- 0.02		
L+ Pb					0.89+/- 0.07	
L + Ag						0.21+/- 0.02
L + Ag + Zn + Pb			0.49+/- 0.04		0.99+/- 0.10	0.27+/- 0.02
L + Cu + Ni + Zn	0.40+/- 0.04	0.57+/- 0.04	0.48+/- 0.04			
L + Cu + Ni + Cd	0.37+/- 0.03	0.60+/- 0.05		0.45+/- 0.02		
L + Cu+ Ni +Zn + Pb	0.53+/- 0.03	0.89+/- 0.08	0.71+/- 0.06		1.33+/- 0.11	

El ligando se agregó en exceso

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

Tabla 8.5. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L10

Composición de la Muestra	Cu(II) Residual mg/L	Ni(II) Residual mg/L	Zn(II) Residual mg/L	Cd(II) Residual mg/L	Pb(II) Residual mg/L	Ag(I) Residual mg/L
L + Cu	0.23+/- 0.01					
L+ Ni		0.38+/- 0.03				
L + Zn			0.41+/- 0.02			
L + Cd				0.49+/- 0.02		
L+ Pb					0.50+/- 0.04	
L+ Ag						< 0.20
L + Ag + Zn +Pb			0.46+/- 0.04		0.57+/- 0.05	< 0.20
L + Cu + Ni +Zn	0.33+/- 0.02	0.66+/- 0.05	0.47+/- 0.03			
L + Cu + Ni +Cd	0.35+/- 0.02	0.64+/- 0.05		0.57+/- 0.04		
L + Cu+ Ni +Zn +Pb	0.25+/- 0.02	0.64+/- 0.06	0.47+/- 0.04		0.85+/- 0.08	

El ligando se agregó en exceso

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

Tabla 8.6. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando **L12**

Composición de la Muestra	Cu(II) Residual mg/L	Ni(II) Residual mg/L	Zn(II) Residual mg/L
1L + Cu	0.42+/-0.04		
1L+ Ni		0.60+/-0.04	
1L + Zn			0.60+/-0.04
3L + Cu + Ni + Zn	0.68+/-0.07	0.73+/-0.04	0.69+/-0.04

El ligando se agregó en exceso

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

En el caso del plomo con **L7** en muestras compuestas por tres o cuatro metales, se logró disminuir los límites permisibles en cuanto al promedio diario e instantáneo, más no para el promedio mensual permitido por la norma. Estos resultados indican que los ligandos **L5**, **L7** y **L10** son buenos agentes de extracción de los seis metales en estudio, en tanto **L12** solo de Cu(II), Ni(II) y Zn(II).

Para el estudio de las muestras de agua cruda previamente tratadas se siguió el mismo procedimiento que con las aguas modelo.

Los contenidos en metales de las muestras del Arroyo Topo Chico y del Río San Juan mostrados en la Tablas 8.1 y 8.2, no sobrepasan los límites permisibles por las regulaciones oficiales, no obstante, resultó importante determinar la capacidad de los ligandos para extraer metales de concentraciones relativamente bajas y ser propuestos en la recuperación de los mismos de grandes volúmenes de disolución.

En los resultados que se muestran en las Tablas 8.7 y 8.8 se observa que, los ligandos tienen la capacidad de formar complejos con los metales y disminuir la concentración libre de los mismos por debajo de los límites permisibles por las regulaciones oficiales, excepto en el caso de **L7** con Pb(II) para la muestra de

agua industrial 2, ya que sobrepasa los límites con respecto al promedio mensual, más no así para el promedio diario e instantáneo, esta situación es de esperarse tanto por la afinidad metal-ligando, como por la estabilidad que presenta el complejo.

Tabla 8.7. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua cruda al tratarse con los ligandos L5, L7 y L10

Muestra	Cu Residual (mg/L)	Ni Residual (mg/L)	Zn Residual (mg/L)	Pb Residual (mg/L)
L5 - Topo Chico	0.38+/-0.04	0.46+/-0.04	0.50+/-0.05	-----
L5 - Río San Juan	0.38+/-0.03	0.42+/-0.04	0.44+/-0.04	-----
L5 - Agua Industrial 1	0.33+/-0.03	0.43+/-0.04	0.59+/-0.05	0.91+/-0.09
L5 - Agua Industrial 2	-----	0.42+/-0.04	0.42+/-0.04	-----
L7 - Topo Chico	0.39+/-0.03	0.41+/-0.04	0.47+/-0.04	-----
L7 - Río San Juan	0.39+/-0.04	0.45+/-0.04	0.43+/-0.04	-----
L7 - Agua Industrial 1	0.40+/-0.04	0.60+/-0.05	0.54+/-0.05	1.54+/-0.12
L7 - Agua Industrial 2	-----	0.42+/-0.04	0.44+/-0.04	-----
L10 - Topo Chico	0.35+/-0.03	0.57+/-0.05	0.42+/-0.04	-----
L10 - Río San Juan	0.33+/-0.03	0.55+/-0.05	0.46+/-0.04	-----
L10 - Agua Industrial 1	0.49+/-0.05	0.60+/-0.06	0.58+/-0.05	0.93+/-0.07
L10 - Agua Industrial 2	-----	0.48+/-0.05	0.45+/-0.04	-----

El ligando se agregó en exceso

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

Tabla 8.8. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua cruda al tratarse con el ligando **L12**

Muestra	Cu Residual (mg/L)	Ni Residual (mg/L)	Zn Residual (mg/L)
L12 - Topo Chico	0.33+/-0.03	0.49+/-0.05	0.54+/-0.05
L12 - Río San Juan	0.33+/-0.03	0.49+/-0.04	0.56+/-0.05
L12 - Agua Industrial 1	0.40+/-0.04	0.43+/-0.04	0.51+/-0.05
L12 - Agua Industrial 2	-----	0.50+/-0.05	0.52+/-0.05

El ligando se agregó en exceso

+/- = límite de confianza al 95 % de nivel de confianza

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron al utilizar los diferentes ligandos como agentes de extracción de metales en muestras de agua sintética y cruda, se puede observar, que en general, **L5**, **L10** y **L7** son capaces de disminuir las concentraciones de todos los metales estudiados por debajo de los límites permisibles.

De los tres ligandos el más recomendable para esta aplicación es **L5**, ya que el procedimiento de su síntesis es más sencilla que con respecto a **L7**, (Secciones 7.2.1, 7.4.1. y 7.5.), esto se justifica aún más, si se tratan aguas con **L7** contaminadas con Pb(II), en donde tal y como se comentó anteriormente, el metal libre sobrepasa los límites permisibles para el promedio mensual. Por otro lado, si se compara con **L10**, el manejo de **L5** es más adecuado ya que el primero se obtiene en forma de aceite y este último como un sólido cristalino.

Si el interés es recuperar iones de los metales preciosos particularmente plata(I), se sugiere la utilización de **L7**, ya que fue el ligando que logró enlazar la mayor proporción de dicho metal, mostrando considerables diferencias con respecto a **L5** y **L10**.

Por otro lado si lo que se pretende es lograr selectividad hacia los iones Cu(II), Ni(II) y Zn(II) el ligando **L12** sería el más indicado, ya que aunque estuvieran presentes los demás iones, no serían interferencia para su extracción.

Los resultados mencionados anteriormente concuerdan con los esperados en función de la estabilidad de los complejos, por ejemplo, si se comparan los valores de las constantes de equilibrio de los complejos Cu**L5** y Ni**L5**, 1.06×10^7 y 1.58×10^7 respectivamente, con las proporciones de los metales no unidas al ligando, se observa que el Cu(II) residual quedó en mayor proporción que el Ni(II) (Tabla 8.3), como era de esperarse, debido a que el complejo de Cu(II) presenta menor estabilidad que el de Ni(II). El mismo comportamiento se observa en la mayoría de los iones que forman complejos menos estables (Tablas 7.46, 7.47 y 8.3 – 8.6).

Además de mostrar que los ligandos sintetizados en este trabajo son potenciales agentes de extracción de metales pesados de aguas contaminadas, algunos de ellos y sus complejos se utilizaron en otras aplicaciones que se mencionan a continuación.

8.2. MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS

En el capítulo 1 de Introducción, se mencionó acerca de la problemática de los contaminantes orgánicos, en donde se propuso el uso de sensores electroquímicos como una alternativa viable para la resolución de dicha situación, debido a que, además de detectar estos contaminantes, es posible degradarlos electroquímicamente. En este contexto, los complejos de base de Schiff se han utilizado como agentes modificadores de electrodos logrando ser más selectivos a ciertos contaminantes^{2,40,43,45,78}.

El complejo de [Ni**L1**]SO₄ fue capaz de modificar químicamente la superficie de electrodos de carbón vítreo (CV) y el dióxido de estaño e indio (ITO) utilizando la técnica de voltamperometría cíclica para la inmovilización del complejo de

níquel. Las células electroquímicas utilizadas (Figuras 8.3 y 8.4) consistieron en un sistema de tres electrodos: electrodo de referencia Ag/AgCl_(s), KCl (R), electrodo de trabajo (T) que fueron CV e ITO y como electrodo auxiliar un alambre de platino (A).

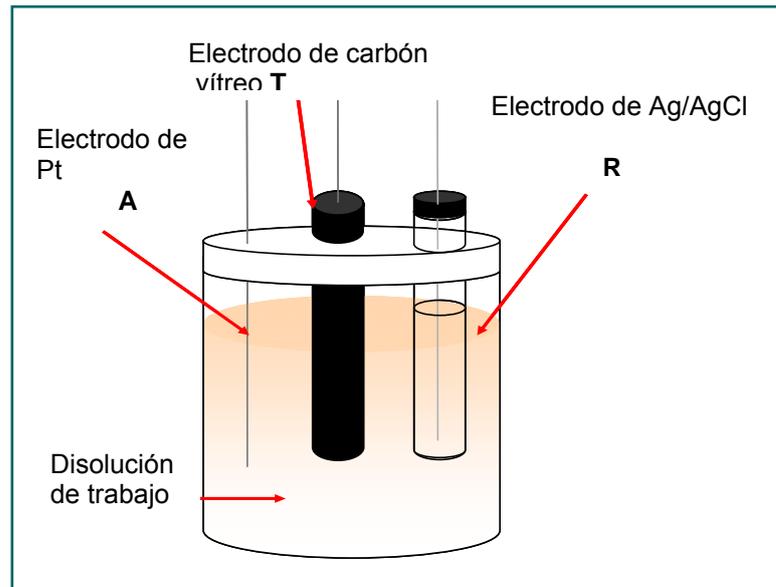


Figura 8.3. Célula para el electrodo de carbono vítreo

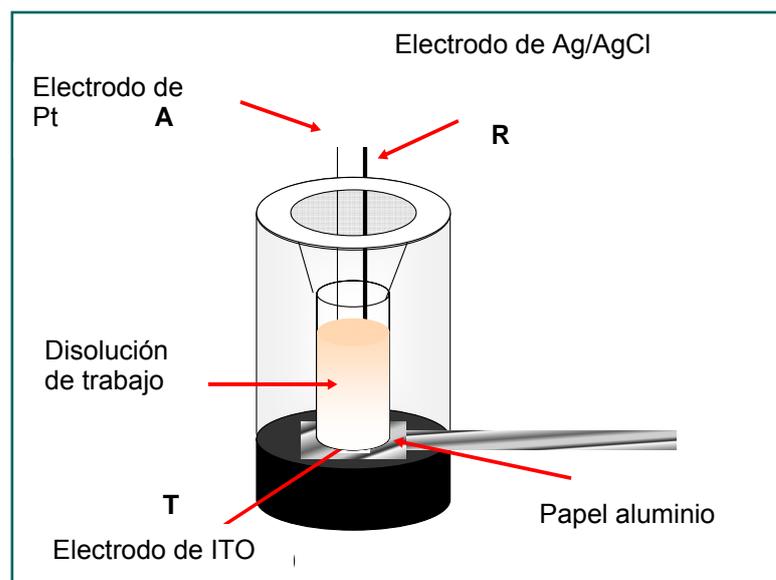


Figura 8.4. Célula para el electrodo de ITO

Para la modificación de los electrodos se estudiaron diferentes condiciones: influencia del pH, velocidad de barrido, número de ciclos, concentración del agente modificante así como el intervalo de potencial de trabajo.

Para estudiar el efecto del pH los experimentos se realizaron a pH 4, 7 y 10 los cuales fueron ajustados con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico. Las demás condiciones se mantuvieron constantes; velocidad de barrido de 100 mV/s a 30 ciclos, utilizando como electrolito soporte sulfato de sodio 0.1 M en agua y una disolución 1 mM del compuesto modificante $[\text{NiL1}]\text{SO}_4$, en un intervalo de potencial de 0 a 1.000mV.

Las velocidades de barrido utilizadas para estudiar su efecto en la modificación de los electrodos fueron 50, 100, 250, 500 y 1000mV/s, a 30 ciclos y pH 10. Se utilizó una disolución 1 mM de complejo modificante y sulfato de sodio 0.1 M en agua como electrolito soporte y un barrido de potencial de 0 a 1.000mV.

Se varió el número de ciclos aplicados para la formación de la película de 30 y 50 en un intervalo de potencial de 0 a 1.000mV. Las concentraciones utilizadas del compuesto modificante fueron de 1 y 3 mM, las cuales se prepararon en disolución 0.1M de sulfato de sodio y se midieron a pH 10, con una velocidad de barrido de 250 mV/s y a 30 ciclos. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente

Las mejores condiciones para la modificación de los electrodos resultaron ser: pH 10 y velocidad de barrido 250 mV/s, 30 ciclos, con un intervalo de potencial de trabajo de 0 a 1000 mV y concentración de complejo de 1mM.

La modificación del CV (CVM) e ITO (ITOM), se comprobó sumergiendo el electrodo de CVM o ITOM en una disolución libre de complejo, con Na_2SO_4 0.1 M como electrolito soporte, aplicando las condiciones antes mencionadas. En los voltamperogramas obtenidos (Figura 8.5 y 8.6) se muestran los picos de oxidación y reducción del par Ni(II)/Ni(III). El crecimiento continuo de la amplitud de los picos obtenidos en los voltamperogramas implica que la película del complejo de níquel se formó como resultado de la oxidación anódica del

[NiL1]SO₄, lo que pone en evidencia la presencia de este metal en la superficie del electrodo e indicando que la modificación del electrodo se llevó a cabo con éxito.

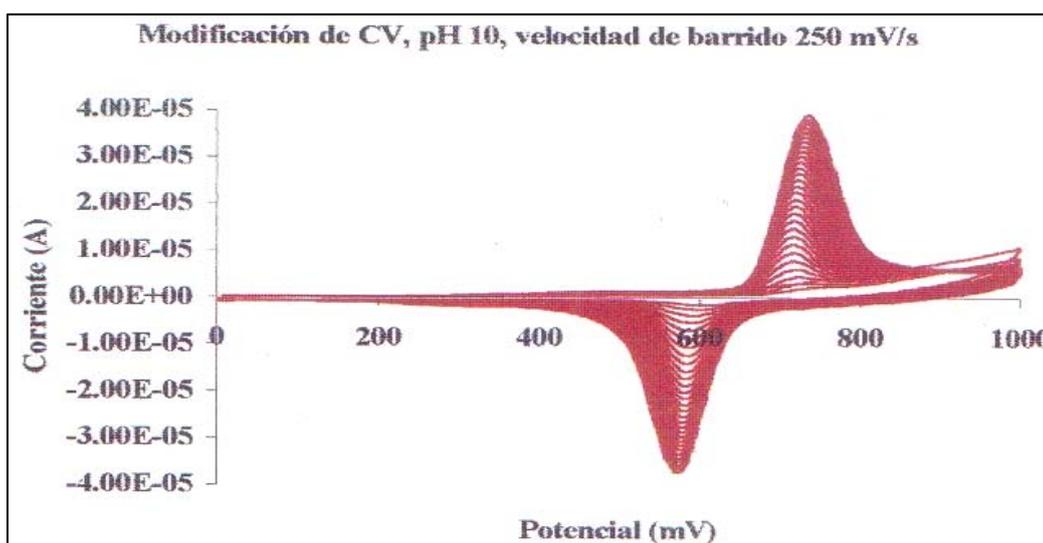


Figura 8.5. Modificación de CV, pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 30 ciclos. Disolución 1mM [NiL1]SO₄, 0.1 M Na₂SO₄, barrido de potencial de 0 a 1000 mV.

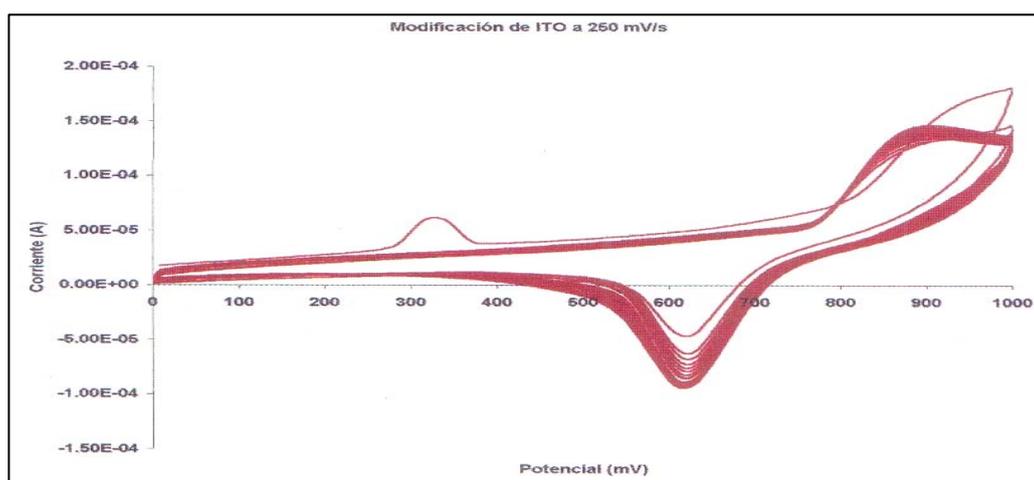


Figura 8.6. Modificación de ITO, pH 10, velocidad de barrido 250mV/s, 30 ciclos. Disolución 1mM [NiL1]SO₄, 0.1 M Na₂SO₄, barrido de potencial de 0 a 1000 mV

La modificación sobre el electrodo de CV se ve más favorecida que en el de ITO, tal y como se observa en los resultados mostrados en la Tabla 8.9, donde se muestran los potenciales e intensidades de pico para cada caso. En esta tabla se puede observar que la diferencia entre los potenciales de pico son menores en el caso del CV que en el de ITO y la similitud en las intensidades de corriente es mayor en el de CV que en el de ITO.

Tabla 8.9. Potenciales e intensidades de pico

Conductor	E_{pa} (mV)	I_{pa} (A)	E_{pc} (mV)	I_{pc} (A)	$E_{pa}-E_{pc}$	I_{pc}/I_{pa}
ITO	840	1.42E-04	584	-9.68E-05	256	0.780
CV	736	3.52E-05	576	-3.50E-05	160	0.995

*Potenciales referidos al electrodo de referencia Ag/AgCl_(s)

Considerando que los mejores resultados para la modificación del electrodo se obtuvieron a pH 10, se efectuó a este pH la prueba como sensor del electrodo CVM, velocidad de barrido 250mV/s a 1 ciclo, Na₂SO₄ 0.1 M, disolución 3mM de 2,4-diclorofenol (DCF) y barrido de potencial de -500 a 1500 mV (Figura 8.7.).

Se probó primeramente el CV sin modificar para detectar al 2,4-DCF, encontrándose la aparición de un pico de oxidación y otro de reducción que se atribuyen a la participación en dichos procesos del compuesto clorado. Posteriormente, se utilizó el CVM en la detección del 2,4-DCF (Figura 8.7.) observándose un pico de oxidación y otro de reducción, pero con menores intensidades de corriente, además se aprecia, después del pico de oxidación del 2,4-DCF, la aparición de otro pico de oxidación que se puede pensar que pertenezca a la oxidación del níquel, aunque desplazado a potenciales más positivos. Igualmente se observa otro pico de reducción antes del pico de reducción del 2,4-DCF, que probablemente pertenece a la reducción del níquel pero al igual que el pico de oxidación, desplazado a potenciales más positivos.

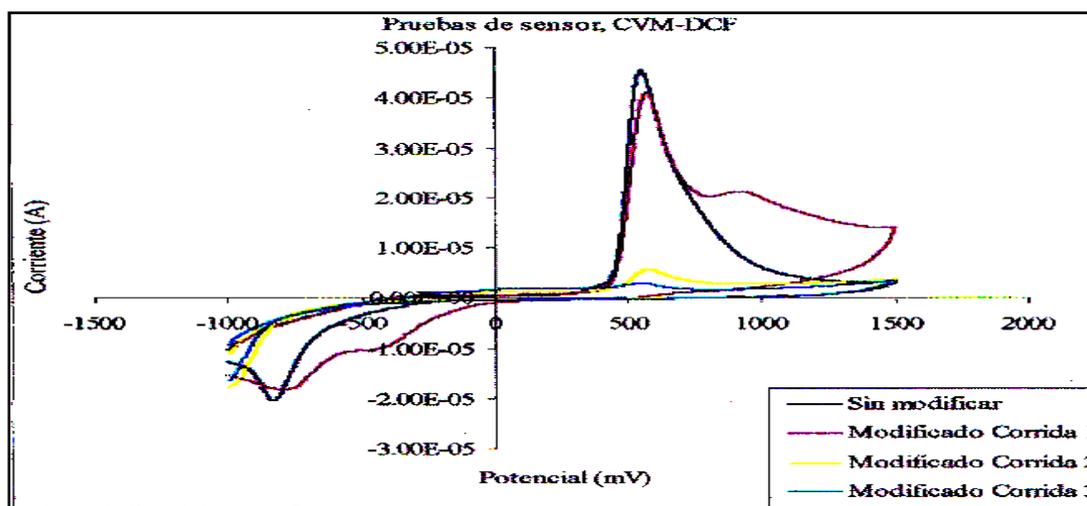


Figura 8.7. Prueba del CVM como sensor del 2,4-DCF

Esto sugiere que a pH 10 el electrodo CVM es sensible al compuesto 2,4-DCF y que las pruebas como sensores de los electrodos modificados con el complejo permiten concluir que en el proceso de modificación de la superficie de los electrodos, el metalocomplejo se electropolimeriza produciendo una película que tiene capacidad para detectar el derivado fenólico 2,4-DCF y electrocatalizar la degradación anódica de este compuesto, sin embargo al probarse repetidamente el electrodo se destruye o se pasiva perdiendo toda actividad sensorial hacia el derivado fenólico.

Para corroborar la presencia del complejo de Ni(II) en la superficie del electrodo se utilizó la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM), esta técnica permite conocer la forma en que se deposita el material en el electrodo, así como su interacción con el compuesto fenólico clorado y el efecto de éste sobre la película.

En la Figura 8.8. se observa la superficie del electrodo sin modificar (a) antes y (b) después de probarse como sensor del 2,4-DCF respectivamente. En esta última se aprecian algunos aglomerados, que son producto de las partículas presentes en la superficie sin modificar, los cuales actúan como núcleos de

formación que en presencia del compuesto empiezan a aumentar su volumen y se unen en aglomerados.

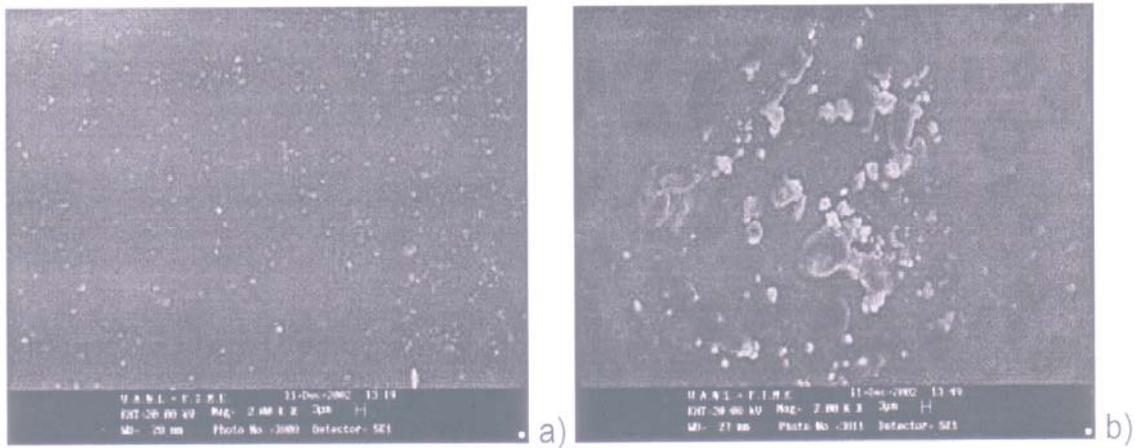


Figura 8.8. Micrografías del electrodo de carbón vítreo sin modificar (a) antes y (b) después de la prueba como sensor del 2,4-diclorofenol (2000 X)

Más adelante, se muestra la superficie del electrodo modificado con el complejo donde se puede apreciar el crecimiento de cristales hasta $7\ \mu\text{m}$, observándose que el electrodo de carbón vítreo pierde homogeneidad (Figura 8.9. a, b, c y d).

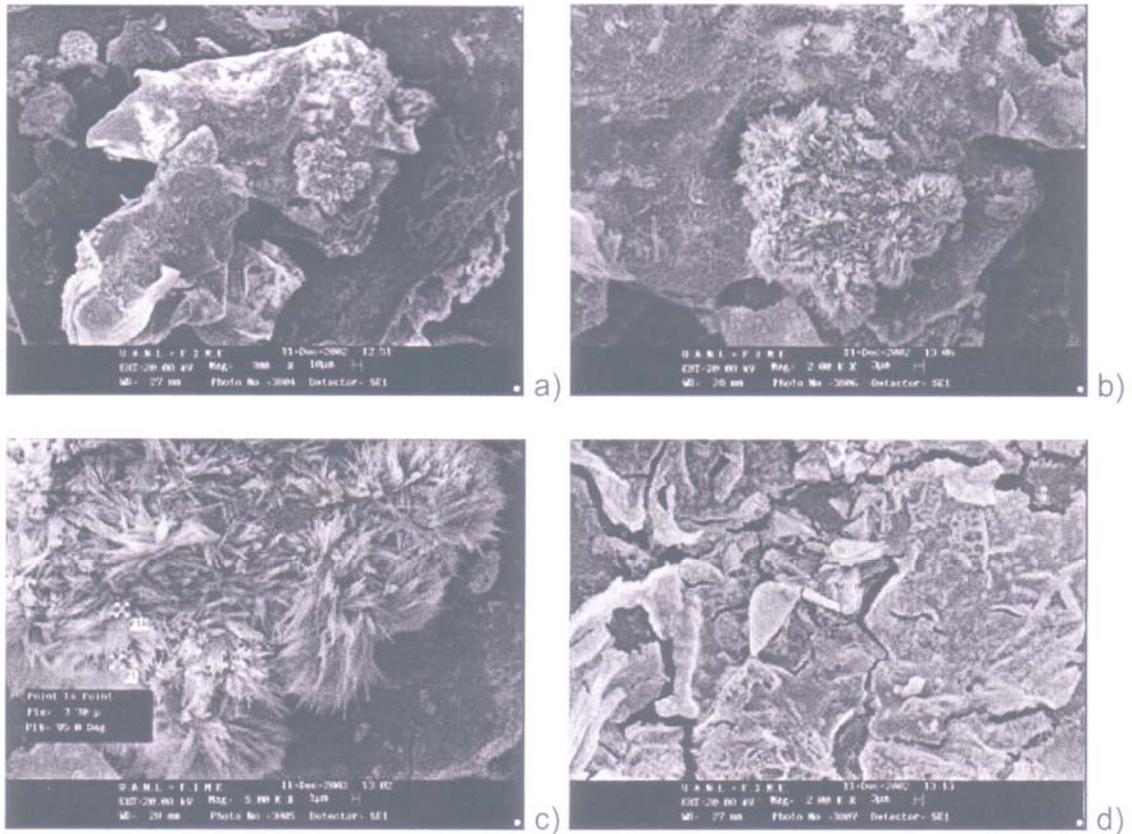


Figura 8.9. Micrografías de la superficie del electrodo CVRM con NiL1 (a) (700 X), (b) (2,000 X); (c) (5,000 X), (d) (2,000 X).

Una vez obtenido el electrodo con la superficie modificada se probó como sensor del 2,4-DCF, en donde se observa mayor homogeneidad en su superficie, también se pueden apreciar efectos de corrosión (Figura 8.10 a y b).

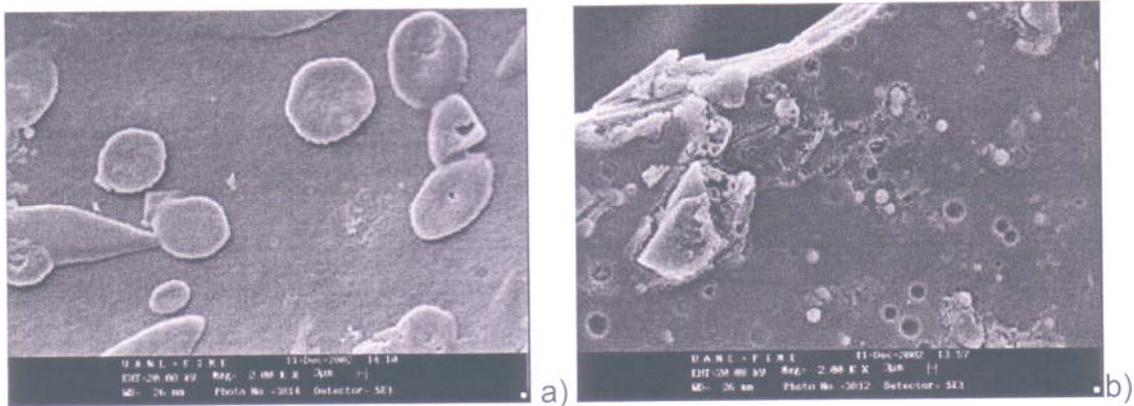


Figura 8.10. (a) y (b) Micrografías del electrodo de carbono vítreo modificado después de la prueba como sensor del 2,4-diclorofenol (2,000 X).

Con las condiciones establecidas en las pruebas del CVM como sensor del 2,4-diclorofenol, se procedió a estudiar la respuesta del electrodo en un intervalo de concentraciones de 0.5 a 6 mM de 2,4-DCF. Los resultados se muestran en la Figura 8.11 donde se aprecia que a concentración 1 mM no se detecta el compuesto clorado, lo que sugiere que está fuera de su límite de detección, además se observa que a concentraciones mayores de 6 mM el comportamiento deja de ser lineal, lo que sugiere que el intervalo de detección es de 2 a 6 mM.

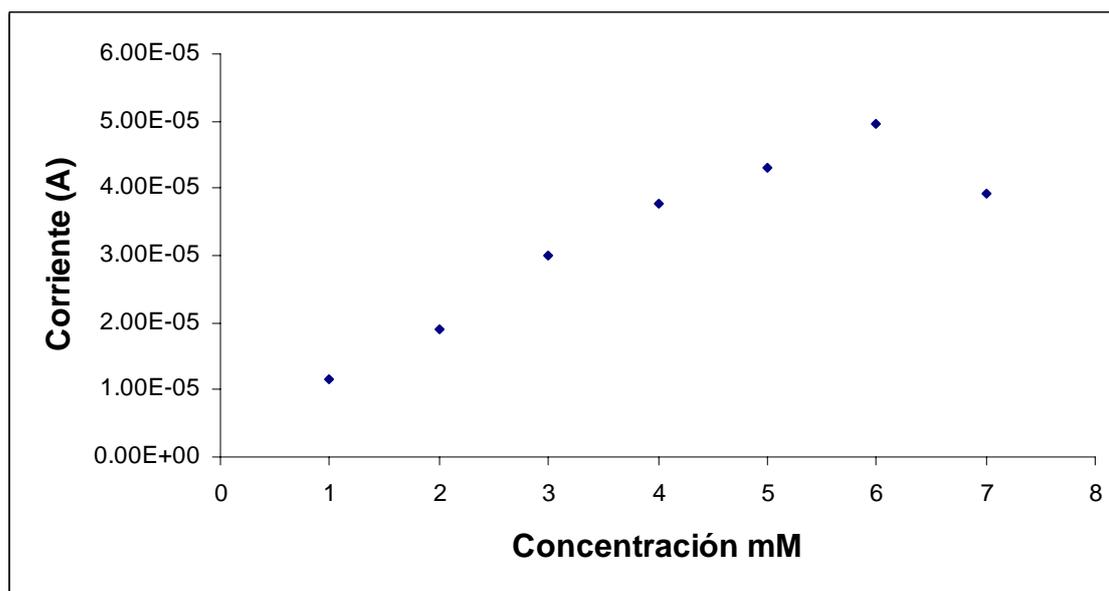


Figura 8.11. Respuesta de Electrodo químicamente modificado para el 2,4-diclorofenol a diferentes concentraciones en 0.1 M de Na_2SO_4 y pH 10.

La curva de calibrado mostrada en la Figura 8.12 queda definida por la siguiente ecuación:

$$i_{pa} = 8 \times 10^{-6}C + 4 \times 10^{-6} \quad (i_{pa} \text{ en A, } C \text{ mM})$$

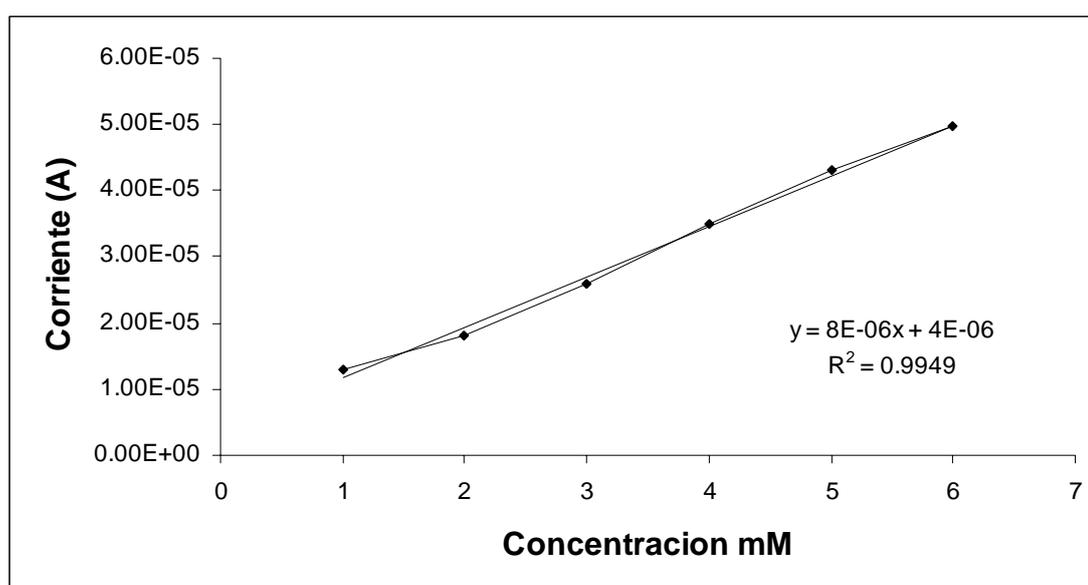


Figura 8.12. Curva de calibrado para el 2,4-diclorofenol en 0.1 M de Na_2SO_4 y pH 10.

La corriente reportada es la correspondiente al primer pico de oxidación del compuesto. Los datos de la curva se presentan en la Tabla 8.10.

Tabla 8.10. Datos de la curva de calibrado para el 2,4-diclorofenol

Concentración (mM)	Corriente de pico (A)
1.00	1.30×10^{-5}
2.00	1.80×10^{-5}
3.00	2.60×10^{-5}
4.00	3.50×10^{-5}
5.00	4.30×10^{-5}
6.00	4.96×10^{-5}

El electrodo de ITO modificado con el complejo de Ni(II), no resultó sensible al 2,4-DCF en las condiciones probadas.

Los resultados de las pruebas realizadas con el complejo $[\text{CoL1}]\text{SO}_4$, para ambos electrodos (CV e ITO) no fueron los esperados ya que no se logró modificar su superficie. El estudio realizado indica que el complejo $[\text{NiL1}]\text{SO}_4$ es un buen modificador de electrodos.

8.3. CATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DEL PET

El polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico utilizado principalmente en envases para bebidas y para alimentos en general. Este tipo de envases se desechan en grandes cantidades, ocasionando un problema ecológico debido a su acumulación en el ambiente. Por sí mismo no es peligroso, ya que no es tóxico; pero debido a su acumulación en gran volumen, y a su alta resistencia a ser degradado por el oxígeno atmosférico y por agentes biológicos, es considerado como un material nocivo.

Una alternativa para disminuir este problema es reciclar el material, una vez reciclado su principal aplicación es de tipo industrial, debido a que no es conveniente utilizarlo nuevamente en productos para el consumo humano porque cabe la posibilidad de que quede contaminado.

Hoy en día se están llevando a cabo diversas investigaciones tendientes a desarrollar procesos que permitan obtener productos útiles y económicos a partir de PET de desecho y así disminuir el problema de acumulación del mismo en el medio ambiente.

Las técnicas para llevar a cabo el reciclado del PET pueden ser mecánicas o químicas, con esta última es posible obtener la materia prima original o productos derivados del PET.

Uno de los procesos de reciclado químico del PET es la degradación, que se puede llevar a cabo aplicando diferentes tipos de reacciones, que requieren el uso de un catalizador químico para optimizar dicho proceso.

Durante la degradación química es posible obtener monómeros que se reutilizan en la fabricación de otro tipo de materiales como resinas¹⁵⁵ y estas a su vez pueden ser aplicadas en la elaboración de recubrimientos y pinturas.

En esta línea de investigación hay una búsqueda continua de nuevos catalizadores que permitan disminuir el tiempo de reacción y la temperatura con respecto a las descritas en literatura (2 horas y 150°C) y obtener resinas con mejores propiedades¹⁵⁵

En este proyecto de tesis se han sintetizado varios complejos de Zn(II) que reúnen las características estructurales para ser utilizados como catalizadores en la degradación del PET. De los que se probaron el que dio mejores resultados fue $[ZnL5]ClO_4$, mejorando las condiciones de degradación en tres aspectos: cantidad de catalizador, tiempo de reacción y temperatura, logrando obtener un producto con características de una resina poliéster insaturada, fácilmente manejable adecuada para proponerse en la elaboración de cierto tipo de recubri-

mientos o pinturas. Se continuará estudiando el complejo para establecer los mecanismos de degradación y adaptar el proceso a escala semi-piloto.

8.4. LÍQUIDOS IÓNICOS

A las sales que son líquidas a baja temperatura se les conoce con el nombre de “*líquidos iónicos a temperatura ambiente*” o simplemente, “*líquidos iónicos*”. Estos compuestos están formados generalmente por un catión orgánico de gran tamaño y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Presenta las siguientes características: líquido a temperatura ambiente, de baja presión de vapor, con alta conductividad iónica (0.1-20 mS/cm), baja viscosidad (disminuye con la temperatura) densidad entre 1-6 g/cm³ y alta polaridad^{156, 157}.

A medida que se conocen sus propiedades, ha crecido el interés por utilizarlos en múltiples aplicaciones como medio de reacción en una gran variedad de transformaciones químicas, reemplazando los disolventes orgánicos o acuosos, también, como catalizador en catálisis homogénea y heterogénea, asimismo, como electrolito para su uso potencial en baterías de litio y solares, además de capacitor electroquímico entre otras¹⁵⁸⁻¹⁶¹.

El interés por usar líquidos iónicos como disolventes en diferentes procesos químicos, se debe a que, gracias a sus propiedades, es factible diseñar sistemas de reacción que puedan resolver los principales inconvenientes de algunos métodos de síntesis empleados actualmente¹⁶¹.

Como se mencionó en las secciones 7.3.1, 7.4.1 y 7.5.1 los ligandos **L8**, **L10** y **L12** mostraron con potenciales características de líquidos iónicos debido a las propiedades tales como: estabilidad térmica desde temperatura ambiente hasta cerca de 300°C, líquidos polares, conductividad entre 0.1 a 20 mS/cm, etc.

8.5. BIODEGRADABILIDAD Y RECUPERACIÓN DE METALES

Aprovechando la capacidad de los microorganismos de biosorber y bioacumular metales pesados dentro de sus células¹⁶², se utilizaron cultivos puros del hongo *Penicillium* sp. y de la bacteria *Bacillus* sp para probar su resistencia (Figura 8.13) a la presencia de una serie de complejos formados con los ligandos **L5, L7, L10 y L12** con Ag(I), Cu(II), Ni(II) y Zn(II).

Para realizar este estudio, se prepararon disoluciones de los complejos en concentración de 10 g/L. Se impregnaron pequeños círculos de papel con dichas disoluciones y se colocaron en cajas Petri que contenían los microorganismos antes mencionados sembrados en un medio de cultivo Agar Sabouraud Dextrosa.

En todos los casos, excepto con los complejos de plata, se observó el desarrollo de los microorganismos, lo que sugiere que éstos degradaron la parte orgánica del compuesto, es decir a los ligandos, los cuales fueron aprovechados como fuentes de carbono y energía necesarios para su crecimiento y funciones metabólicas. Asimismo, este comportamiento sugiere que los microorganismos fueron capaces de bioacumular a los metales dentro de sus células (Figura 8.13), lo cual hace factible la recuperación de los mismos mediante digestión ácida de la biomasa, obteniendo la sal del metal en disolución concentrada. Dichos metales una vez recuperados pueden ser reincorporados a los diversos procesos industriales de donde provienen.

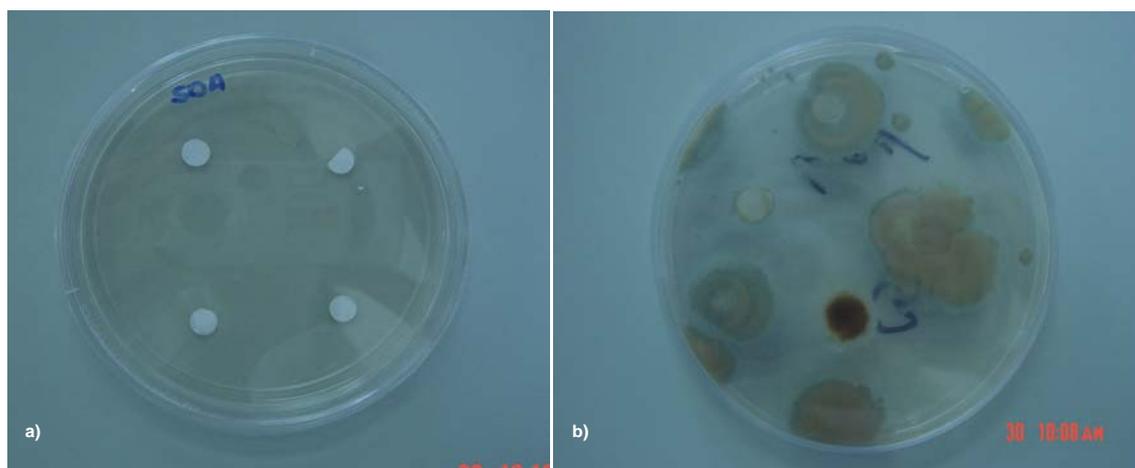


Figura 8.13. Medio de cultivo inoculado con *Penicillium* sp. en presencia de los complejos probados (a) antes y (b) después de 4 días de incubación.

En trabajos realizados anteriormente por el grupo de biotecnología de la Facultad de Química de la UANL, se demostró que tanto el *Bacillus* sp como el *Penicillium* sp, fueron capaces de biosorber los metales Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cr(VI) determinando la concentración de los mismos por AA previa digestión ácida de la biomasa¹⁶².

Por otro lado se observó que los complejos de plata no permitieron el desarrollo del *Bacillus* sp, surgiendo un gran interés por estudiarlos como potenciales agentes bactericidas.

8.6. HERBICIDAS

El interés en la obtención del ligando 2-[2-(2*H*-Indazol-2-il)etil]-2*H*-indazol (**L6**) está basado en su inusual estabilidad termodinámica y sus aplicaciones, ya que este tipo de compuestos presentan fuerte actividad biológica: pueden actuar como herbicidas con alta selectividad, así como agentes con capacidad antibacterial mostrando mejores resultados que ciertos medicamentos^{139,163-167}, etc.

Se realizaron estudios preliminares del ligando **L6** como herbicida, para lo cual se aplicó en concentración 0.0093M en el zacate nativo y la llamada borraja de marrano (*Schonus oleracius*), malezas comunes de la región del Estado de Nuevo León, México.

En la Figura 8.14 se muestran fotografías tomadas al zacate nativo en donde se puede observar como se inhibe su crecimiento desde un día hasta aproximadamente una semana de haber aplicado **L6**.



Figura 8.14. Zacate Nativo al que se le aplicó **L6** y el comportamiento con el tiempo después de la aplicación.

En la fotografía del 20 de febrero de 2007 que se muestra en la Figura 8.15 se aprecia que después de 57 días no hay crecimiento de maleza y se advierte el brote de un fresno lo que indica que **L6** podría actuar selectivamente sobre la maleza no deseada sin afectar la vegetación.



Figura 8.15. Brote de un fresno en la misma área en donde se aplicó el ligando **L6**

Se hizo la misma prueba con la borraja de marrano, al aplicar **L6** también se observa un deterioro en su crecimiento como se aprecia en la Figura 8.16.



Figura 8.16. Borraja de marrano (*Schonus oleracius*) al que se le aplicó **L6** y el comportamiento con el tiempo después de la aplicación

Los resultados y aplicaciones obtenidos en este trabajo de tesis, ponen de manifiesto el alcance y la importancia del proyecto, lo que ha despertado el interés de varios grupos de investigación de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, (En el Edo de Nuevo León en México) para continuar con un estudio más profundo de las propiedades y de las aplicaciones, tanto ambientales como tecnológicas que pudieran presentar los compuestos sintetizados y llevar a cabo proyectos de investigación multidisciplinarios. Tal es el caso del complejo

de Zn-**L5** mencionado anteriormente y que está siendo utilizado con buenos resultados por el grupo de polímeros en la degradación del PET.

En cuanto a los Ligandos **L8**, **L10** y **L12**, formarán parte de un proyecto que se está llevando a cabo por el grupo de materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, en donde se les estudiará a fondo sus propiedades, para posteriormente aplicarlos como posibles capacitores electroquímicos y como electrolitos para celdas solares.

Los resultados obtenidos en cuanto a biodegradabilidad y biorrecuperación ha dado pie para iniciar un proyecto en colaboración con el grupo de biotecnología para estudiar más ampliamente los complejos obtenidos, asimismo desarrollar metodologías tendientes a la recuperación y reutilización de metales.

Adicionalmente, el ligando **L6** se continua probando como herbicida en cierto tipo de maleza típica del estado de Nuevo León, México, proyecto en conjunto con la Facultad de Agronomía de UANL.

9. CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

- La reacción de adición de aminas al grupo carbonilo es adecuada para la obtención de los receptores de base de Schiff, ya que los resultados de los análisis espectroscópicos, muestran, en todos los casos, la presencia del grupo imino y la ausencia del grupo carbonilo presentes en los materiales de partida, indicando que la condensación se llevó con éxito.
- La técnica por “plantilla” utilizada para la síntesis de los macroligandos cíclicos de base de Schiff resultó ser una ruta adecuada para la obtención de los mismos, así como la selección del agente de ciclación.
- La reacción de reducción con NaBH_4 , resultó ser selectiva para los grupos iminos presentes en los ligandos precursores, ya que no afectó a otros grupos susceptibles de ser reducidos. Esta afirmación se apoya en los resultados obtenidos por espectroscopia de IR, debido a que los espectros, no presentaron las señales del grupo imino y sí mostraron la permanencia de otros grupos como el nitro en los compuestos reducidos.
- Las pruebas de caracterización realizadas a los receptores sintetizados y sus complejos fueron consistentes con las estructuras propuestas, las cuales indicaron que las reacciones siguieron el curso descrito en la parte experimental. Por lo tanto se logró sintetizar con éxito los ligandos **L1** a **L12** y sus complejos.
- Los hidrocloruros de los receptores: N,N'-bis(2-aminobencil)-1,3-propanodiamina (**L8**), N,N'-bis(2-aminobencil)1,3-diamino-2-propanol (**L10**) y Tris-[2-(2-aminobencil)aminoetil]amina (**L12**), se obtuvieron como líquidos densos, estables a temperatura ambiente, con características potenciales para ser clasificados como líquidos iónicos.

- Se logró caracterizar e identificar plenamente a **L6** como un 2*H*-indazol termodinámicamente estable con propiedades potenciales viables de ser utilizado como un herbicida.
- La cuantitatividad de las reacciones de formación de complejos entre los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) Pb(II), y Ag(I) y los diferentes macroligandos se vio reflejada por los rendimientos obtenidos que en su mayoría fueron arriba del 60%.
- La relación M-L de todos los complejos sintetizados resultó ser de 1:1, como se deduce de los resultados obtenidos por conductimetría, análisis elemental, UV-Vis, ¹H RMN y se corroboró por difracción de rayos X de monocristal.
- Los porcentajes de los metales unidos a los ligandos muestran la alta afinidad de los mismos hacia los metales. Se demostró que los receptores **L5**, **L7** y **L10** se combinan con todos los iones metálicos estudiados, mientras que **L12** lo hizo preferentemente con Cu(II), Ni(II) y Zn(II).
- Las tendencias que siguieron los diferentes receptores acíclicos sintetizados, en cuanto a las preferencias hacia los iones metálicos y la estabilidad, siguen la serie de Irving - Williams. Con respecto al receptor cíclico **L7** se demuestra que dicha tendencia está en función, principalmente, del tamaño de la cavidad del macrociclo, del radio iónico de los metales y de las preferencias metal-heteroátomo. Lo anterior queda de manifiesto con la marcada tendencia a la formación del complejo Ag-**L7**, debido a que coinciden el radio iónico del metal con el tamaño de la cavidad del macrociclo.
- El complejo [Ni**L1**]SO₄ se polimerizó electroquímicamente modificando la superficie activa de electrodos de carbono vítreo y de ITO. Los resultados de los análisis mostraron que la modificación se vio más favorecida en el electrodo de CV que en el de ITO, en las siguientes

condiciones: pH de 10, velocidad de barrido 250 mV/s, 30 ciclos, y concentración del complejo 1 mM.

- De acuerdo con los resultados preliminares, el electrodo de CV modificado resultó con capacidad para detectar el derivado fenólico 2,4-diclorofenol y electrocatalizar la degradación anódica de este compuesto.
- Los resultados preliminares del uso del complejo de $[\text{ZnL5}]\text{ClO}_4$ en la degradación del PET indican que se mejoraron las condiciones de dicha degradación con respecto a las mencionados en la bibliografía en tres aspectos: cantidad de catalizador, tiempo de reacción y temperatura, logrando obtener un producto con características de resinas poliéster insaturadas, fácilmente manejable con posibilidad de utilizarse en la elaboración de recubrimientos y pinturas.
- Los ligandos **L5**, **L7**, **L10** y **L12** sintetizados en este trabajo resultaron ser biodegradables, esta afirmación se sustenta por los resultados microbiológicos realizados a los complejos, utilizando el hongo *Penicillium* sp. y la bacteria *Bacillus* sp que degradaron potencialmente la parte orgánica de los complejos, bioacumulando los metales en sus células. De acuerdo a lo anterior se espera establecer una metodología adecuada que conduzca a recuperar los metales y reutilizarse.
- Los complejos de **AgL5** y **AgL7** resultaron con actividad bactericida frente al microorganismo *Bacillus* sp, ya que no permitieron su desarrollo.
- Los ligandos **L5**, **L10** y **L7** mostraron capacidad para extraer los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Ag(I) de muestras de agua modelo y cruda, ya que lograron reducir su concentración por debajo de los límites que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996 para el vertido de las aguas residuales al alcantari-

llado urbano o municipal. Con respecto a **L7** con plomo se logró reducir los niveles únicamente para los límites del promedio semanal y diario pero no para el mensual.

- De los ligandos anteriores, se considera que **L5** es el más recomendable para su utilización como agente secuestrante de los iones estudiados, incluso para el Pb(II), pues la proporción que queda libre no sobrepasa ninguno de los límites marcados por la Norma Oficial Mexicana antes mencionada. Además, su síntesis es menos compleja que la de **L7**, y con respecto a **L10**, además de que la preparación de **L5** es más sencilla, su manejo también lo es, ya que el primero se aísla como un aceite y el último como un sólido cristalino.
- El receptor **L12** mostró capacidad para extraer los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II) de muestras de agua modelo y cruda, ya que redujo su concentración a niveles por debajo de los máximos permitidos por las regulaciones oficiales (Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996).
- El ligando **L12** resultó ser más selectivo para estos iones metálicos que **L5**, **L7** y **L10**, lo que representaría una ventaja si lo que se requiere es extraer a estos metales, en un medio donde además, estén presentes la totalidad de los iones estudiados
- Cuando se probaron Los ligandos **L5**, **L7** y **L10**, en muestras tanto de agua sintética como cruda con mezclas de iones metálicos, lograron extraer simultáneamente hasta cuatro metales, situación ventajosa ya que en un solo paso fue posible disminuir los contenidos de los mismos hasta niveles permitidos por las regulaciones oficiales.
- Los ligandos anteriores demostraron ser eficientes agentes de extracción aún de pequeñas concentraciones de iones metálicos presentes en muestras de agua cruda. Los resultados obtenidos por absorción atómica, mostraron que, aún partiendo de concentraciones

por debajo de las 2 ppm para Cu(II), Ni(II) y Zn(II) (Muestras Arroyo Topo Chico y Río San Juan), se logró disminuir su concentración hasta el orden de décimas de ppm.

- Este trabajo sentará las bases para la utilización de los receptores antes mencionados en el tratamiento de residuos industriales, como una alternativa de solución, en el vertido de metales pesados al drenaje y/o a las plantas de tratamiento de aguas municipales, para que logren alcanzar los límites que señalan las regulaciones oficiales.
- Los resultados de este proyecto permiten concluir de manera general que es posible la realización de un importante trabajo futuro en donde se logre establecer la aplicación tecnológica directa de estos materiales. En la siguiente sección titulada “Trabajo Futuro” se presentan algunas recomendaciones para la continuación del mismo.

10. TRABAJO FUTURO

10. TRABAJO FUTURO

Considerando las múltiples aplicaciones en las que pueden ser utilizados los ligandos estudiados y sus complejos, resulta evidente la importancia en la recuperación y reutilización de los mismos. Se ha demostrado que una vez que se tienen los complejos, es posible obtener los ligandos libres de metal en medio ácido llevándose a cabo un proceso de desmetalación, sin embargo, es necesario manejar las mejores condiciones y probar otras alternativas para recuperarlos y poder reutilizarlos.

Una de esas alternativas es fijar los macroligandos sintetizados en soportes cerámicos reciclables, como dispositivos de descontaminación al unirse selectivamente a iones metálicos en el tratamiento de aguas corrientes y posteriormente aplicar un proceso de desmetalación, para reutilizar tanto el soporte como los metales. Otra posibilidad es integrar estos receptores en la modificación de matrices sólidas reciclables con el mismo fin.

Con respecto a la recuperación de los metales, una posible vía es el uso del hongo *Penicillium* sp. y la bacteria *Bacillus* sp, ya que resultaron ser potenciales degradadores de la parte orgánica de los complejos, bioacumulando a los metales. Se continuará trabajando en esta línea para establecer las mejores condiciones en la recuperación de los mismos, y posteriormente adaptarse a escala piloto, con posibilidad de establecer una metodología integral que apoye la eliminación de metales pesados en medios contaminados y su recuperación.

Debido a los buenos resultados preliminares obtenidos con el complejo $[ZnL5]ClO_4$ en la degradación de desechos de PET, se continuará estudiando en esta misma línea este complejo y algunos otros, con el reto de obtener productos con aplicaciones industriales y tecnológicas útiles y ayudar a disminuir la gran acumulación de los productos derivados del PET mejorando la problemática ecológica.

Se evaluarán las propiedades como líquidos iónicos de las sales de los ligandos **L8**, **L10** y **L12**, para posteriormente estudiarlos como posibles condensadores electroquímicos y como electrolitos para células solares.

Se continuará estudiando **L6** como herbicida en una serie de malezas no deseadas de la región, ya que compuestos de este tipo han resultado ser eficientes y selectivos agentes herbicidas y de baja toxicidad.

Se continuará trabajando en el diseño y síntesis de nuevos macroligandos y sus complejos con potenciales aplicaciones industriales y tecnológicas.

Se contempla iniciar con el diseño de receptores con carácter ditópico que sean capaces no solo de enlazar iones metálicos, sino de participar en el reconocimiento de aniones, debido a que una gran variedad de éstos (nitratos, fosfatos, percloratos, dicromatos, etc.), han aumentado considerablemente su concentración en el medio causando preocupación a nivel medioambiental y biológico.

11. BIBLIOGRAFÍA

11. BIBLIOGRAFÍA

1. Lindoy, L. F. (1990). *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge University Press, pp. 2-12, ISBN: 0-521-40985-3.
2. Bedioui, F., Gutierrez, G., Charreton, C.B. (1999). *J. Recent Research Developments in Electrochemistry*. **2**, 91-108.
3. Cataldi, T.R.I., Desimoni, E. F., Bard, L.G., Ricciardi, G. (1995). *Electroanalysis*. **7**, 435-440.
4. Brewer, G., Kamaras, P., May, L., Prytkov, S. (1999). *Inorg. Chem. Commun.* **1**, 3-6.
5. Dhar, S., Senapati, D., Das, P. K., Chattopadhyay, P., Nethaji, M., Chakravarty, A.R. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12118-12124.
6. Bian, H. D., Gu, W., Xu, J. Y., Bian, F., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., Cheng, P. (2003). *Inorg. Chem.* **42**, 4265-4267.
7. Gutsche, C. D. (1998). *Calixarenes Revisited*. Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, Sexta edición, pp. 185-190. ISBN: 0 85404 502 3.
8. Keire, D. A., Jang, Y. H., Li, L., Dasgupta, S., Goddard III, W.A., Shively, J. E. (2001). *Inorg. Chem.* **40**, 4310-4318.
9. Volkert, W. A., Hoffman, T. J. (1999). *Chem. Rev.* **99**, 2269-2292.
10. Fenton, D., Cook, D. H. (1977). *J. Chem. Soc. Commun.*; L95-L96.
11. Armstrong, L. G., Lindoy, L. F. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 1322-1326.
12. Chong, H., Garmestani, K., Dangshe, Ma., Milenic, D., Overstreet, T., Brechbiel, M. W. (2002). *J. Med. Chem.* **45**, 3458-3464.
13. Wagleer, J., Böhme, U., Roewer, G. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1732-1376.

14. Anacona, J. R., Martell, T., Sanchez, I. (2005). *J. Chil. Chem. Soc.* **50**, 375-378.
15. Anacona, J. R., Da Silva, G. (2005). *J. Chil. Chem. Soc.* **50**, 447-450.
16. Fenton, D. E. (2001). *Biocoordination Chemistry*. Oxford University Press, pp. 81-90. ISBN: 01 985577 36.
17. Kim, D. W., Jeon, Y. S., Park, S. U. (1994). *J. Korean Chem. Soc.* **38**, 841-843.
18. Tsivadze, V. Y., Zhilov, S.U., Demin, T. (1996). *Russ. J. of Coord. Chem.* **22**, 229-237.
19. Oh, H., Lee, S. K., Nam, K. C., Jeon, S. (2003). *Bull. Korean Chem. Soc.* **2**, 109-112.
20. Buglass, A. J., Lee, S. H. (2003). *LCGC North America*. **21**, 554-561.
21. Rurack, K., Resch-Genger, U. (2002). *Chem. Soc. Rev.* **31**, 116-127.
22. Rurack, K. (2001). *Spectrochem. Acta A*. **57**, 2165-2195.
23. Lavigne, J. J., Anslyn, E. V. (2001). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3118-3130.
24. Beer, P. D., Gale, P. A. (2001). *Angew. Chem Int. Ed.* **40**, 486-516.
25. Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Rabaioli, G., Taglietti, A. F. (2000). *Coord. Chem. Rev.* **205**, 85-108.
26. Kwok, K.S. (dic 2003). *Nanotoday*. 20-27.
27. Shamsipur, M., Yousefi, M., Hosseini, M., Ganjali, M. R., Sharghi, H., Naeimi, H. (2001). *Anal. Chem.* **73**, 2869-2874.
28. Química Inorgánica; 21 Ene. 2000.; Universidad Autónoma Metropolitana. URL: <<http://www.iztapalapa.uam.mx/iztapalapa.www/división.cbi/química/inorganica/Linvest.html>>.

29. Proyecto de investigación; 03 Feb. 2001.; Universidad de Santiago de Compostela. URL: <<http://www.usc.es/qinor/Proyecto.htm>>.
30. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1991).
31. Kulkarni, U. S., Dixit, S. G. (1991). *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1916-1920.
32. Rajeshwar, K., Ibáñez, J. (1997). *Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution. Abatement*, Academia Press, San Diego, pp. 625-693. ISBN: 0125762607.
33. Mith, R. K. (1997). *Handbook of Environmental Analysis*. Ed. Genium Publishing, Corporation, New York.
34. *Environmental Security Technology Certification Program*. (2003). CP-9805; U.S.; Department of Defense.
35. Ioffe, I. I., Rubinskaya, E. V. (1997). *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1293-1300.
36. Meunier, B., Sorokin, A. (1997). *Accounts of Chem. Res.* **30**, 470-476.
37. Lacour, S., Bollinger, J.C., Serpaud, B., Chantron, P., Arcos, R. (2001). *Anal. Chim. Acta.* **428**, 121-132.
38. Trollund, E., Ardiles, P., Aguirre, M. J., Biaggio, S., Rocha, R. C. (2000). *Polyhedron.* **19**, 2303-2312.
39. Losada, J., Del Peso, I., Beyer, L. (2001). *Inorg. Chim. Acta.* **321**, 107-115.
40. Manriquez, J., Bravo, J. L., Gutierrez, S., Succar, S., Charreton, B. C., Alatorre, A., Abedioui, F. (1999). *Anal. Chim. Acta.* **378**, 159-168.
41. Ferrer, S. J., Gutiérrez, S., Bedioui, F., Alatorre, A. (2003). *Electroanal.* **15**, 70-74.
42. Simon, E., Sablé, E., Handel, H., L'Her, M. (1999). *Electrochimica Acta.* **45**, 855 – 863.

43. Alatorre, A., Manriquez, J., Acevedo, F. J., Gutiérrez, S., Bedioui, F. (2000). *Analysis*. **28**, 238-244.
44. Trevin, S., Bedioui, F., Gómez, M. G., Bied-Charreton, C. (1997). *J. Mater. Chem.* **7**, 923-928.
45. Dall'Orto, V. C., Danilowicz, C., Hurts, J., Balbo, A. L., Rezzano, I. (1998). *Electroanalysis*. **10**, 127-131.
46. Lacour, S., Bollinger, J. C., Serpaud, B., Chantron, P., Arcos, R. (2001). *Anal. Chim. Acta*. **428**, 121-132.
47. Bedsworth, W. W., Sedlak, D. L. (2001). *Journal of Chromatography A*. **905**, 157-162.
48. Guerreiro, P., Tamburini, S., Vigato, P. A. (1995). *Coord. Chem. Rev.* **139**, 17-243.
49. Fenton, E. D., Nájera, B. (2001). *J. Coord. Chem.* **54**, 239-246.
50. Atria, M., Moreno, Y., Spodine, E., Garland, T., Baggio, R. (2002). *Inorg. Chim. Acta*. **335**, 1-6.
51. Sunatsuki, Y., Motoda, Y., Matsumoto, N. (2002) *Coord. Chem. Rev.* **226**, 199-209.
52. Brewer, G., Kamaras, P., May, L., Prytkov, S. (1999). *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 3-6.
53. Nájera, B. (1999). Thesis for the Degree of the Doctor oh Philosophy "Schiff base Macrocycle Ligands and their Complexes", University of Sheffield, U.K.
54. Adams, H., Bailey, N. A., Fenton, D., Kitchen, S., Nájera, B. (1997). *Anales de Química*. **93**, 88-92.
55. Adams, H., Nájera, B. (2003). *J. Coord. Chem.* **56**, 1215-1222.

56. Sing, A. K., Sharma, U. N. (2002). *Asian J. Chem.* **14**, 1221.
57. Chatterjee, D., Bajaj, H. C., Das, A., Bhatt, K. (1994). *J. Mol. Catal.* **92**, L235.
58. Botteghi, C., Schionato, A., Rosini, C., Salvadori, P. (1990). *J. Mol. Catal.* **63**, 155-160.
59. Villagrán, M., Costamagna, J., Matsuhira, B., Moya, S. (1994). *Bol. Soc. Chil. Quím.* **39**, 121-127.
60. Pal, S., Barik, A., Gupta, S., Hazra, A., Kar, S., Peng, S., Lee, G., Butcher, R., Fallah, M., Ribas, J. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 3880-3889.
61. McMurry, J. (2004). *Química Orgánica*. México, Thomson, sexta edición. pp. 1105. ISBN: 970-686-354-0.
62. Chaterjee, D., Mitra, A. (1999). *J. Mol. Catal. Chemical.* **144**, 363.
63. Canali, L., Sherrington, D. C. (1999). *Chem. Soc. Rev.* **28**, 85-110.
64. Wade, Jr. L. G. (2004). *Química Orgánica*. España, Pearson Educación, S.A., quinta edición, pp. 1296. ISBN: 84-205-4102-8.
65. Dong, G., Chun-qi, Q., Chun-ying, D., Ke-liang, P., Qing-jin, M. (2003). *Inorg. Chem.* **42**, 2024-2030.
66. Gao, J., Reibenspies, J. H., Zingaro, R. A., Woolley, F. R., Martell, A. E., Clearfield, A. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 232-241.
67. Pedersen, C. J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 – 7036.
68. West, B. O. (1968). *Inorg. Chem.* **303**, 25-29.
69. Bailey, N. A., Fenton, D., Jackson, I. T., Moody, R., Rodríguez, C. (1983). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **32**, 1463-1467.
70. Vigato, P.A., Fenton, D.E. (1987). *Inorg. Chem.* **139**, 39-48.

71. Bailey, N. A., Fenton, D. E., Kitchen, S. J., Tasker, P. A., Williams, M. G. (1988). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1575-1576.
72. Bailey, N. A., Fenton, D. E., Kitchen, S. J., Lilley, T. H., Williams, M. G., Tasker, P. A., Leong, A. J., Lindoy, L. F. (1991). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 627-637.
73. Sunda, W. G., Huntsman, S. A. (1991). *Mar. Chem.* **36**, 137-163.
74. Coale, K. H., Bruland, K. W. (1990). *Deep-Sea Res.* **37**, 317-336.
75. Campos, M. L., Van den Berg, C. M. G. (1994). *Anal. Chim. Acta.* **284**, 481-496.
76. Lodeiro, C., Bastida, R., De Blas, A., Macias, A., Rodríguez, A., Rodríguez, B.T. (1998). *Inorg. Chim. Acta.* **267**, 55-62.
77. Harry, A., Bastida, R., Fenton, D. E., Macías, A., Spey, S. E., Valencia, L. (1999). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **152**, 4131-4137.
78. Zheng, G. D., Yan, Y., Gao, S., Tong, S. L., Gao, D. K. J. (1996). *Electrochim. Acta.* **41**, 177-181.
79. Dapporto, P., Formica, M., Fusi, V., Micheloni, M., Paoli, P., Pontellini, R., Romani, P., Rossi, P. (2000). *Inorg. Chem.* **39**, 2156-2163.
80. Costamagna, J., Lillo, L. E., Matsuhira, B. (2000). *Bol. Soc. Chil. Quím.* **45**, 377-383.
81. Valencia, L., Adams, H., Bastida, R., de Blas, A., Fenton, D. E., Macías, A., Rodríguez, A., Rodríguez, B. T. (2000). *Inorg. Chim. Acta.* **300**, 234-242.
82. Valencia, L., Adams, H., Bastida, R., Fenton, D. E., Macías, A. (2001). *Inorg. Chim. Acta.* **317**, 45-52.
83. Kurzak, K., Kuzniarska, B. (2001). *Sciedlce. Pol. Wiadomosci Chemiczne.* **55**, 913-931.

84. Hashemi, O. R., Kargar, M. R., Raoufi, F., Moghimi, A., Aghabozorg, H., Ganjali, M. R. (2001). *Microchemical Journal*. **1**, 1 – 6.
85. Kong, D., Martell, A. (Agosto-2002). *Abstracts of Papers, 224th, ACS National Meeting, Boston; American Chemical Society*, “Two new oxo-aza macrocyclic Ligands: Synthesis, characterization and cation binding ability of Cu(II) ions”.
86. Gao, W. T., G., Zheng, Z. (2002). *Molecules*. **7**, 511-516.
87. Gao, W. T., G., Zheng, Z. (2003). *Molecules*. **8**, 788-792.
88. Mukhopadhyay, S., Mandal, D., Ghosh, D., Goldberg, I., Chaudhury, M. (2003). *Inorg. Chem.* **42**, 8439-8445.
89. Coxall, R. A., Lindoy, L. F., Miller, H. A., Parkin, A., Parsons, S., Tasker, P. A., White, D. J. (2003). *Dalton Trans.* **1**, 55 – 64.
90. Nilgun, A., Campbell, J. C., Davidson, J., Henderson, D. K., Miller, H. A., Parkin, A., Parsons, S., Plieger, P. G., Swart, R. M., Tasker, P. A., West, L. C. (2003). *Dalton Trans.* **10**, 1932 – 1940.
91. Raman, N., Ravichandran, S., Thangaraja, C. (2004). *J. Chem. Sci.* **116**, 215-219.
92. Banerjee, S., Mukherjee, A. (2005). *Cryst. Res. Technol.* **40**, 815-821.
93. Li, F., Delgado, R., Costa, J., Drew, M. G. B., Félix, V. (2005). *Dalton Trans.* **1**, 82-91.
94. Gasperov, V., Galbraith, S. G., Lindoy, L. F., Rumbel, B. R., Skelton, B. W., Tasker, P. A., White, A. H. (2005). *Dalton Trans.* **1**, 139-145.
95. Squires, C., Baxter, C. W., Campbell, J., Lindoy, L. F., McNab, H., Parkin, A., Parsons, S., Tasker, P. A., Wei, G., White, D. J. (2006). *Dalton Trans.* **16**, 2026 – 2034.

96. Freiría, A., Bastida, R., Valencia, L., Macías, A., Lodeiro, C., Adams, H. (2006). *Inorg. Chim. Acta.* **359**, 2383-2394.
97. Fernández, M. C., Bastida, R., Macías, A., Valencia, L., Pérez, L. P. (2006). *Polyhedron.* **25**, 783-792.
98. Danil, A. *Revista de la Investigación Europea*. URL:http://ec.europa.eu/research/rtdinfo/special-inco/05/print_article_2845_es.html.
99. Anacona, J. R., Durán, R., Nájera, B., Rodríguez, C. (2005). *J. Coord. Chem.* **58**, 1395-1400.
100. Chartroux, C., Wichmann, K., Goretzki, G., Rambush, T., Gloe, K., Müller, U., Müller, W., Vögtle, F. *Ind, Eng. Chem. Res.* (2000). **39**, 3616 – 3624.
101. Ashton, R., Campell, J. E., Chrystal, J. T., Glink, P. T., Menzer, S., Philp, D., Spencer, N., Stoddart, J. F., Asker, P. A., Williams, D. J. (1995). *Angew. Chem.* **107**, 1865-1869.
102. Cabbiness, D. K., Margerum, D. W. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6540-6541.
103. Munro, D. (1977). *Chem. Br.* **13**, 100-105.
104. Drew, M. G., Nelson, J., Nelson, S. M. (1981). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1685-1690.
105. Lindoy, L. F., Busch, D. H. (1971). *Preparative Inorganic Reactions*; vol. **6**, New York, Wiley-Interscience.
106. Baker, J. F., McOmie, W., Ollis, W. D. (1951). *J. Chem. Soc.* 100.
107. Knops, P., Send-Hoff, N., Mekelburger, H. B., Vogel, F. (1991). *Topics in Current Chemistry* ISSN 1436-8049 (online) .
108. Bradshaw, J. S., Hui, J. Y., Chan, Y., Haymore, B. L., Izatt, R. M., Christensen, J. J. (1974). *J. Heterocyclic Chem.* **11**, 45-49.

109. Shaw, B. L. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3856-3857.
110. Anunziata, F., Montaneri, S., Quici, M., Vitali, T. (1981). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 777-782.
111. Hübner, G. M., Gläser, J., Seel, C., Vögtle, F. (1999). *Angew. Chem.* **111**, 395-399.
112. Reuter, W., Wienand, G., Hübner, M., Seel, C., Vögtle, F. (1999). *Chem. Eur J.* **5**, 2692-2967.
113. Li, Y., Illigen, J., Nieger, M., Michel, S., Schalley, C. A. (2003). *Chem. Eur. J.* **9**, 1332-1338.
114. Cook, H., Fenton, D. E. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 266-271.
115. Jones, D. J., Edwards, P. G., Tooze, R. P., Albers, T. (1999). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1045–1046.
116. Prasad, R. N., Gupta, S. (2002). *J. Serb. Chem.Soc.* **67**, 523–530.
117. Prasad, R. N., Gupta, N. (2003). *J. Serb. Chem.Soc.* **68**, 455–461.
118. Thi, N., Dzung, K., Ludwig, R. (1998) *2nd Euroconference on Environmental Analytical Chemistry in Cordoba, Spain*; "Extraction of Several Toxic Heavy Metals with New Macrocyclic Compounds".
119. Lacour, S., Bollinger, J. C., Serpaud, B., Chantron, P., Arcos, R. (2001). *Anal. Chim. Acta.* **428**, 121-132.
120. Bedsworth, W. W., Sedlak, D. L. (2001). *Journal of Chromatography A.* **905**, 1, 157-162.
121. Vaca, M., López, R., Gehr, R., Jiménez, B. E., Álvarez, P. J. (2001). *Water Research.* **35**, 373-378.

122. Cardellicchio, N., Cavalli, S., Ragone, P., Rivello, J. M. (1999). *Journal of Chromatography A*. **847**, 251-259.
123. Kiefer, R., Holl, W. H. (2001). *Ind. Eng. Chem.* **40**, 4570-4576.
124. Matlok, M., Howerton, B., Atwood, D. (2002). *Ind. Chem.* **41**, 1579-1582.
125. Ritchie, S. (2001). *Envir. Sci. Technol.* **35**, 3252-3258.
126. Subía, R. M., Sastry, C. A., Agamathu, P. (2000). *Environmental Progress*. **19**, 299-304.
127. Lewis, G. D. (2002). *Ind. Eng. Chem.* **41**, 3110-3114.
128. Soto, E., Miranda, R. C., Loredó, J. A. (2006). *Información Tecnológica (CIT)*. **17**, 2-7.
129. Norma Oficial Mexicana; NOM-002-SEMARNAT-1996; "Norma Oficial Mexicana sobre los límites de contaminantes en descargas residuales al alcantarillado."; Procuraduría Federal de Protección al ambiente, México, (1998).
130. Wolsey, W. C. (1973). *J. Chem. Ed.* **50**, 335-337.
131. Sheldrick, G. M. SADABS. (1996). "Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data". University of Göttingen, Germany.
132. Sheldrick, G. M. SHELX-97. (1997). "An integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data". University of Göttingen, Germany.
133. Sheldrick, G. M. SHELX93 (1993). "Program for data Refinement of Crystal Structures". University of Göttingen, Germany.
134. Castro, C., Ramos, J., Millán, A., González-Calbet, J., y Palacio, F. (2000). *Chem Mater.* **12**, 3681-3688.

135. Bastida, R., Fenton, D. E., Macías, A., Spey, A. E., Valencia, L. (1999). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 4131-4137.
136. Adams, H. 20 May. 2002.; *Solvent Purification Innovative technology*. URL: <www.innovativet.com/solvent-purificación-article.htm>.
137. Shriner, R. L., Fuson, R. C., Curtin, D. Y. (1977). *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, México, Limusa, pp. 78.
138. Teixeira, F. C., Ramos, H., Antunes, I. F., Curto, M., Duarte, M. T., Bento, I. (2006). *Molecules*. **11**, 867-889.
139. Elguero, J., Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F. (1996). *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: Pyrazoles*. England, Pergamon-Elsevier: Oxford, Vol. **3**, pp. 1-75.
140. Foces, C., Hager, O., Jagerovic, N., Jimeno, M. L., Elguero, J. (1997). *Chem. Eur. J.* **3**, 121-126.
141. Hayase, Y., Ohtsuka, T., Takahashi, T. (1987-09-22). United States Patent 4695312.
142. Eung, K. R., Dong, J. J., Jong, H. S., Hyoung, R. K., Jung, N. L., Kyoung, M. K., Kwang, Y. C. (2001-05-29). United States Patent 6239076.
143. Hwang, I. T., Kim, H. R., Jeon, D. J., Hong, K. S., Song, J. H., Chung, C. K., Cho, K. Y. (2005). *Pest Management Science*, Wiley John and Sons Ltd, **61**, 5, 8, 483-490.
144. Gerpe, A., Aguirre, G., Boiani, L., Cerecetto, H., González, M., Oleazar, C., Rigol, C., Maya, J. D., Morello, A., Piro, O. E., Arán, V. J., Azqueta, A., De Ceráin, A. L., Monge, A., Rojas, M. A., Yaluff, G. (2006). *Bioorg Med. Chem.* **14**, 3467-3480.

145. Fernández M^a del C. (2006). *Tesis Doctoral* "Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de Complejos Metálicos con Nuevos Receptores Macrocíclicos", Universidad de Santiago de Compostela, España.
146. Cumming, S. C., Busch, G. H. (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1924-1929.
147. Carnall, W. T., Siegel, S., Ferraro, J. R., Tani, B., Geber, E. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 560-564.
148. Huheey, J. E., Keiter, A. E., Keiter, R. L. (1997). *Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad*. México, Oxford University Press, Harla, cuarta edición, pp. 500-540. ISBN: 968-6034 13-7.
149. Rosenthal, M. R. (1973). *J. Chem. Educ.* **50**, 331-334.
150. De Cola, L., Smailes, D. L., Vallarino, L. M. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 1729-1731.
151. Bünzli, J. C. G., Wessner, D. (1984). *Coord. Chem. Rev.* **60**, 191-253.
152. Sigel, H., McCormik, D. B. (1970). *ACC. Chem. Res.* **3**, 201-205.
153. Lancashire, R. J. 02 Nov. 2000; modificada 07 sept 2006.; The Department of Chemistry, University of the West Indies, Mona Campus, Kingston 7, Jamaica. URL: <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/IrvWill.html>.
154. Shannon, R. D. (1976). *Acta Crystallographica. A* **32**, 751-767.
155. Sukla, S. R., Harad, A. M. (2005). *J. Appl. Polym. Sci.* **97**, 513-517.
156. Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J., Zhou, Y. (2003). *Green Chem.* **5**, 143-152.
157. Ohno, H. (2005). *Electrochemical Aspects of ionic Liquid*. Wiley Interscience.
158. Gordon, J. E., Subba-rao, G. N. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7445-7450.

159. Sun, J., Forsyth, M., MacFarlane, D. R. (1998). *Phys. J. Chem. B.* **102**, 8858-8864.
160. Forsyth, C. M., MacFarlane, D. R., Golding, J., Huang, J., Sun, J. (2002). *Chem. Mater.* **14**, 2103-2108.
161. Wilkes, J. S. (2004). *J. Mol. Catal. A: Chem.* **214**, 11-17.
162. Garza, M. T. (2005). *Tesis doctoral* "Aislamiento de microorganismos con capacidad para tolerar y remover Pb(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Zn(II) y Ni(II)", FCB, UH.
163. Ikeda, Y., Takano, N., Matsushita, H., Shiraki, Y., Koide, T., Nagashima, R., Fujimura, Y., Shindo, M., Suzuki, S., Iwasaki, T. (1979). *Arzneim- Forsch.* **29**, 511-520.
164. Budavari, S. (1996). *The Merck Index*, US New Jersey, Ed. Merck and Co. Rahway. Décima segunda edición. ISBN: 0-911910-35-2.
165. Mosti, L., Menozzi, G., Fossa, P., Schenone, P., Lampa, E., Parrillo, C., D'Amisco, M., Rossi, F. (1992). *Farmaco.* **47**, 567-584.
166. Kharitonov, V. G., Sharma, V. S., Magde, D., Koesling, D. (1999). *Biochemistry.* **38**, 10699-10706.
167. Nofre, C., Tinti, J. M., Quar, F. F. (1988). FR Patent. 26099603.

12. APÉNDICES

12.1. APÉNDICE 1
ABREVIATURAS

APÉNDICE 1. ABREVIATURAS

AA	Absorción atómica
AE	Análisis elemental 2
Ar	Aromático
CV	Coeficiente de variación
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNB	2-Nitrobenzaldehído
DFP	2,6-Diformilpiridina
en	Etilendiamina
EtOH	Etanol
Ec.	Ecuación
EM	Espectrometría de masas
ESI-TOF	Ionización por electrospray con analizador de tiempo de vuelo
FAB⁺	Bombardeo por átomos neutros acelerados
I₁	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobencil)-1,2-etanodiamina
I₃	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobencil)-1,3-propanodiamina
I₅	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobencil)-1,3-diamino-2-propanol
I₇	Tris-[2-(2-nitrobencil)aminoetil]amina
ITO	Dióxido de estaño e indio
IR	Infrarrojo
L1	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobenciliden)-1,2-etanodiamina
L2	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobenciliden)-1,2-etanodiamina
L3	<i>N,N'</i> -Bis(2-nitrobenciliden)-1,3-diamino-2-propanol

L4	Tris-[2-(<i>N</i> -2-nitrobenciliden)aminoetil]amina
L5	<i>N,N'</i> -Bis(2-aminobencil)-1,2-etanodiamina
L6	2-(2-(2 <i>H</i> -indazol-2-il)etil)-2 <i>H</i> -indazol
L7	3,6,9,12-Tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo,1(1,3)-piridinaciclodeca- cafano
L8	<i>N,N'</i> -Bis(2-aminobencil)-1,3-propanodiamina
L9	3,6,10,13-Tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclote- trideca- cafano
L10	<i>N,N'</i> -Bis(2-aminobencil)-1,3-diamino-2-propanol
L11	3,6,10,13-Tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-11-hidroxi-1(1,3)- piridina- ciclotetradecafano
L12	Tris-[2-(2-aminobencil)aminoetil]amina
M	Metal
M-L	Relación estequiométrica entre el metal y el ligando
MeOH	Metanol
mnba	Alcohol 3-nitrobencílico
Mn-I₂	2,6,9,12-Tetraaza-4(1,2),11(1,2)-dibenzo,3,12-1(1,3)-piridinaciclode- cafano-2,12-dienomanganeso(II)
Mn-I₄	3,6,10,13-Tetraaza,4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridinaciclote- trideca- cafano-3,13-dienomanganeso(II)
Mn-I₆	8-Hidroxi-3,6,10,13-tetraaza-4(1,2),12(1,2)-dibenzo-1(1,3)-piridina- ciclotetradecafano-2,13- dienoman- ganeso(II)
m/z	Relación masa carga
nm	Nanómetros
pen	1,3-Propanodiamina
penOH	1,3-diamino-2-propanol
ppb	Partes por billón

Py	Piridina
RMN	Resonancia magnética nuclear
¹³C RMN	Resonancia magnética nuclear de carbonos
¹H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
Rdto	Rendimiento
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TREN	Tris-(2-aminoetil)amina
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
u.m.a.	Unidades de masa atómica
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles

12.2. APÉNDICE 2
LISTA DE TABLAS

APÉNDICE 2. LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
 CAPÍTULO 6. PARTE EXPERIMENTAL	
Tabla 6.1. Disolventes utilizados en síntesis, cristalización y pruebas de solubilidad y disolventes deuterados para espectrometría de RMN	34
Tabla 6.2. Reactivos utilizados para la síntesis de ligandos y complejos	35
Tabla 6.3. Sales metálicas utilizadas para la síntesis de los complejos	36
Tabla 6.4. Concentraciones en mg/L Concentraciones en mg/L de las disoluciones patrón para las curvas de calibrado por AA	70
Tabla 6.5. Condiciones de trabajo y límites de detección para las mediciones en absorción atómica	70
 CAPÍTULO 7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	
Tabla 7.1. Características de los ligandos L1 - L4	78
Tabla 7.2. Resultado del análisis IR de Resultado de las pruebas para grupos funcionales de L1 - L4	79
Tabla 7.3. Resultados del análisis elemental de los ligandos L1- L4 experimental(teórico) %	80
Tabla 7.4. Resultados del análisis del IR de los macroligandos L1 - L4	81
Tabla 7.5. Datos de ¹ H RMN (δ ppm CDCl ₃) de los macroligandos L1, L2 y L4	84
Tabla 7.6. Datos cristalográficos de los macroligandos L1 - L4	86
Tabla 7.7. Resultados del análisis del IR del hidrocloreuro de I₁	88

Tabla	Página
Tabla 7.8. Datos cristalográficos de I₁	89
Tabla 7.9. Resultados del análisis elemental de los macroligandos L5 y L6 % experimental(% teórico)	91
Tabla 7.10. Resultados del análisis del IR de los macroligandos L5 y L6	94
Tabla 7.11. Datos de ¹ H RMN (δ ppm CDCl ₃) de los Ligandos L5 y L6	96
Tabla 7.12. Datos cristalográficos de L5 y L6	99
Tabla 7.13. Resultados del análisis del IR de la DFP	100
Tabla 7.14. Datos cristalográficos de Mn-I₂	103
Tabla 7.15. Resultados del análisis del IR del macroligando L7	105
Tabla 7.16. Datos de ¹ H RMN y ¹³ C RMN (δ ppm CDCl ₃) del macroligando L7	108
Tabla 7.17. Resultados del análisis IR del hidrocloreuro de I₃	110
Tabla 7.18. Datos cristalográficos de I₃	111
Tabla 7.19. Resultados del análisis del IR del macroligando L8	113
Tabla 7.20. Resultados del análisis del IR del macroligando L9	117
Tabla 7.21. Resultados del análisis del IR del hidrocloreuro de I₅	120
Tabla 7.22. Resultados del análisis del IR del macroligando L10	122
Tabla 7.23. Resultados del análisis del ATR del macroligando L11	125
Tabla 7.24. Resultados del análisis del IR del hidrocloreuro de I₇	127
Tabla 7.25. Resultados del análisis del IR del macroligando L12	129
Tabla 7.26. Resultados del análisis elemental, % de rendimiento y color de los complejos de L1	131

Tabla	Página
Tabla 7.27. Resultados del análisis del IR de L1 y sus complejos	132
Tabla 7.28. Resultados del análisis elemental, color y % de rendimiento de los complejos de L5	135
Tabla 7.29. Resultados del análisis elemental, color y % de rendimiento de los complejos de L7	136
Tabla 7.30. Resultados del análisis del IR de L5 y sus complejos	138
Tabla 7.31. Resultados del análisis del IR de L7 y sus complejos	141
Tabla 7.32. Asignación de picos principales del análisis por Espectrometría de masas de los complejos de L5 y L7	145
Tabla 7.33. Comparación de señales de ^1H RMN generadas por los complejos de Ag(I), Pb(II) y Zn(II) con el ligando L5	147
Tabla 7.34. Comparación de señales de ^1H RMN generadas por el complejo de Ag(I) con el ligando L7	148
Tabla 7.35. Datos cristalográficos de los complejos Cu L5 y Cd L5	153
Tabla 7.36. Resultados del análisis elemental, color y % de rendimiento de los complejos de Cu(II) y Ni(II) con L9 .	155
Tabla 7.37. Resultados del análisis del IR de L9 y sus complejos	157
Tabla 7.38. Resultados del análisis elemental, % de rendimiento y color de los complejos de L10 .	159
Tabla 7.39. Resultados del análisis del IR de L10 y sus complejos.	162
Tabla 7.40. Resultados del análisis elemental, % de rendimiento y color de los complejos de L12 .	163
Tabla 7.41. Resultados del análisis del IR de L12 y sus complejos	164
Tabla 7.42. Asignación de picos principales del análisis por espectrometría de masas de los complejos de L12	166
Tabla 7.43. % de ion metálico enlazado a los ligandos L5 , L7 , L10 y L12	168

Tabla	Página
Tabla 7.44. Absorbancias obtenidas por el método de variaciones continuas para los complejos de Cu(II) y Ni(II) con L5 y L7	177
Tabla 7.45. Absorbancias obtenidas por el método de Variaciones Continuas para los complejos de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) con L12	178
Tabla 7.46. Constantes de equilibrio determinadas por UV-Vis para los complejos de L5 , L7 y L12	180
Tabla 7.47. Constantes de las células obtenidas de las curvas de calibrado	182
Tabla 7.48. Datos de Concentración inicial y de equilibrio para cada ion metálico y el potencial final correspondiente a las valoraciones con los diferentes ligandos.	183
Tabla 7.49. Constantes de equilibrio determinadas por Potenciometría para los complejos de L5 , L7 y L10 .	184
Tabla 7.50. Datos para la determinación por conductimetría de la constante de equilibrio para el complejo [Ni L1]SO ₄ .	187
Tabla 7.51. Datos para la determinación por conductimetría de la constante de equilibrio para el complejo [Co L1]SO ₄ .	187
 CAPÍTULO 8. APLICACIONES	
Tabla 8.1. Límites máximos permisibles NOM-002-Ecol-1996	190
Tabla 8.2. Concentraciones iniciales de metales presentes en las muestras de agua cruda.	192
Tabla 8.3. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L5 .	194
Tabla 8.4. Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L7 .	195

Tabla		Página
Tabla 8.5.	Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L10 .	196
Tabla 8.6.	Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua sintética preparadas a partir de sales de los metales correspondientes y el ligando L12 .	197
Tabla 8.7.	Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua cruda al tratarse con los ligandos L5 , L7 y L10 .	198
Tabla 8.8.	Concentración residual de los metales presentes en las muestras de agua cruda al tratarse con el ligando L12 .	199
Tabla 8.9.	Potenciales e intensidades de pico.	204
Tabla 8.10.	Datos de la curva de calibrado para el 2,4-diclorofenol	210

12.3. APÉNDICE 3
LISTA DE FIGURAS

APÉNDICE 3. LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
CAPÍTULO 6. PARTE EXPERIMENTAL	
Figura 6.1. Representación de la ecuación de Kohlrauch que relaciona la conductividad equivalente con la concentración para el complejo [NiL1].	75
CAPÍTULO 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
Figura 7.1. Estructuras de L1-L4 determinadas por difracción de rayos X de monocristal	85
Figura 7.2. Estructura de I₁ determinada por difracción de rayos X de monocristal	89
Figura 7.3. Formas tautoméricas del indazol	91
Figura 7.4. Estructura de L5 y L6 determinada por difracción de rayos X de monocristal	98
Figura 7.5. Estructura de Mn-I₂ determinada por difracción de rayos X de monocristal	103
Figura 7.6. Estructura de I₃ determinada por difracción de rayos X de monocristal	111
Figura 7.7. Termogramas del complejo [NiL1]SO ₄	134
Figura 7.8. Estructuras determinadas por difracción de rayos X de monocristal de a) CuL5 y b) CdL5	152
Figura 7.9. Estructuras determinada por difracción de rayos X de monocristal a) de CuL7, b) NiL7, c) ZnL7, d) PbL7, e) AgL7	154
Figura 7.10. Curva de valoración conductimétrica de L5 con los iones Ag(I), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II)	170

Figura	Página
Figura 7.11. Curva de valoración conductimétrica de L7 con los iones Ag(I), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II)	170
Figura 7.12. Método de variaciones continuas para el complejo Cu L5	179
Figura 7.13. Método de variaciones continuas para el complejo Ni L7	179
Figura 7.14. Curva de calibrado potenciométrica Cd(II)	182
Figura 7.15. Curva de valoración potenciométrica Cd L5	184
Figura 7.16. Relación de la conductividad equivalente con la concentración para el complejo Ni L1	188
Figura 7.17. Relación de la conductividad equivalente con la concentración para el complejo Co L1	188

CAPÍTULO 8. APLICACIONES

Figura 8.1. Mapa que muestra el punto de muestreo del Arroyo Topo Chico	191
Figura 8.2. Mapa que muestra el punto de muestreo del Río San Juan.	192
Figura 8.3. Célula para el electrodo de carbón vítreo.	201
Figura 8.4. Célula para el electrodo de ITO.	201
Figura 8.5. Modificación de CV, pH 10, velocidad de barrido 250 mV/s, 30 ciclos. Disolución 1mM [Ni L1]SO ₄ , 0.1 M Na ₂ SO ₄ , barrido de potencial de 0 a 1000mV	203
Figura 8.6. Modificación de ITO, pH 10, velocidad de barrido 250 mV/s, 30 ciclos. Disolución 1mM [Ni L1]SO ₄ , 0.1 M Na ₂ SO ₄ , barrido de potencial de 0 a 1000mV	203
Figura 8.7. Prueba del CVM como sensor del 2,4-DCF.	205
Figura 8.8. Micrografías del electrodo de carbón vítreo sin modificar (a) antes y (b) después de la prueba como sensor del 2,4-diclorofenol (2000 X)	206

Figura	Página
Figura 8.9. Micrografías de la superficie del electrodo CVRM con NiL1 (a) (700 X), (b) (2,000 X); (c) (5,000 X), (d) (2,000 X).	207
Figura 8.10. (a) y (b) Micrografías del electrodo de carbono vítreo modificado después de la prueba como sensor del 2,4-diclorofenol (2,000 X).	208
Figura 8.11. Respuesta de Electrodo químicamente modificado para el 2,4-diclorofenol a diferentes concentraciones en 0.1 M de Na ₂ SO ₄ y pH 10.	209
Figura 8.12. Curva de calibrado para el 2,4-diclorofenol en 0.1 M de Na ₂ SO ₄ y pH 10.	209
Figura 8.13. Medio de cultivo inoculado con <i>Penicillium</i> sp. en presencia de los complejos probados (a) antes y (b) después de 4 días de incubación	214
Figura 8.14. Zacate Nativo al que se le aplicó L6 y el comportamiento con el tiempo después de la aplicación.	215
Figura 8.15. Brote de un fresno en la misma área en donde se aplicó el ligando L6	216
Figura 8.16. Borraja de marrano (<i>Schonus oleracius</i>) al que se le aplicó L6 y el comportamiento con el tiempo después de la aplicación.	216

12.4. APÉNDICE 4
LISTA DE ESPECTROS

APÉNDICE 4. LISTA DE ESPECTROS PRESENTES EN EL CAPÍTULO DE DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Espectro	Página
Espectro 7.1. Espectro IR del macroligando L3	81
Espectro 7.2. Espectro ¹ H RMN del macroligando L4	83
Espectro 7.3. Espectro IR del macroligando L5	92
Espectro 7.4. Espectro IR del macroligando L6	93
Espectro 7.5. Espectro ¹ H RMN del macroligando L5	95
Espectro 7.6. Espectro ¹ H RMN del macroligando L6	95
Espectro 7.7. Espectro de masas FAB ⁺ del macroligando L5	97
Espectro 7.8. Espectro IR del complejo Mn-I₂	102
Espectro 7.9. Espectro IR del macroligando L7	105
Espectro 7.10. Espectro ¹ H RMN del macroligando L7	106
Espectro 7.11. Espectro ¹³ C RMN del macroligando L7	107
Espectro 7.12. Espectro IR del macroligando L8	113
Espectro 7.13. Espectro IR del complejo Mn-I₄	115
Espectro 7.14. Espectro IR del macroligando L9	116
Espectro 7.15. Espectro de masas ESI-TOF del ligando L9	118
Espectro 7.16. Espectro IR del ligando L10	122
Espectro 7.17. Espectro IR del complejo Mn-I₆	124
Espectro 7.18. Espectro ATR del macroligando L11	125
Espectro 7.19. Espectro IR del macroligando L12	129
Espectro 7.20. Espectros IR de L1 , [Ni L1]SO ₄ y [Co L1]SO ₄	132

Espectro	Página
Espectro 7.21. Espectro IR del complejo [Cu L5](NO ₃) ₂	137
Espectro 7.22. Espectro IR del complejo [Zn L5](ClO ₄) ₂	138
Espectro 7.23. Espectro IR del complejo [Cu L7](NO ₃) ₂	140
Espectro 7.24. Espectro IR del complejo [Ag- L7]ClO ₄	140
Espectro 7.25. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Cu L5](NO ₃) ₂	142
Espectro 7.26. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Ni L7](NO ₃) ₂	143
Espectro 7.27. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Pb(L5) ₂](ClO ₄) ₂	144
Espectro 7.28. Espectro ¹ H RMN del complejo [Ag L5]ClO ₄	146
Espectro 7.29. Espectro ¹ HRMN del complejo [Ag L7]ClO ₄	150
Espectro 7.30. Espectro ¹ HRMN del complejo [Zn L7](ClO ₄) ₂	150
Espectro 7.31. Espectro ¹ HRMN del complejo [Pb L7](NO ₃) ₂	151
Espectro 7.32. Espectro IR del complejo [Ni L9](NO ₃) ₂	156
Espectro 7.33. Espectro IR del complejo [Cu L10](ClO ₄) ₂	157
Espectro 7.34. Espectro IR comparativo de L10 y sus complejos de Ni(II), Pb(II) y Zn(II)	161
Espectro 7.35. Espectro IR del complejo Ag L10	161
Espectro 7.36. Espectro IR comparativo de L12 y sus complejos de Ni(II), Cu(II) y Zn(II)	164
Espectro 7.37. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Ni L12](ClO ₄)	165
Espectro 7.38. Espectros de la valoración de ¹ H RMN de L5 con Pb(II)	172

Espectro	Página
Espectro 7.39. Espectros de la valoración de ^1H RMN de L5 con Ag(I)	173
Espectro 7.40. Espectros de la valoración por ^1H RMN de L7 con Pb(II)	174
Espectro 7.41. Espectros de la valoración por ^1H RMN de L7 con Ag(I)	175
Espectro 7.42. Espectros de la valoración por ^1H RMN de L7 con Zn(II)	176

12.5. APÉNDICE 5
ESPECTROS

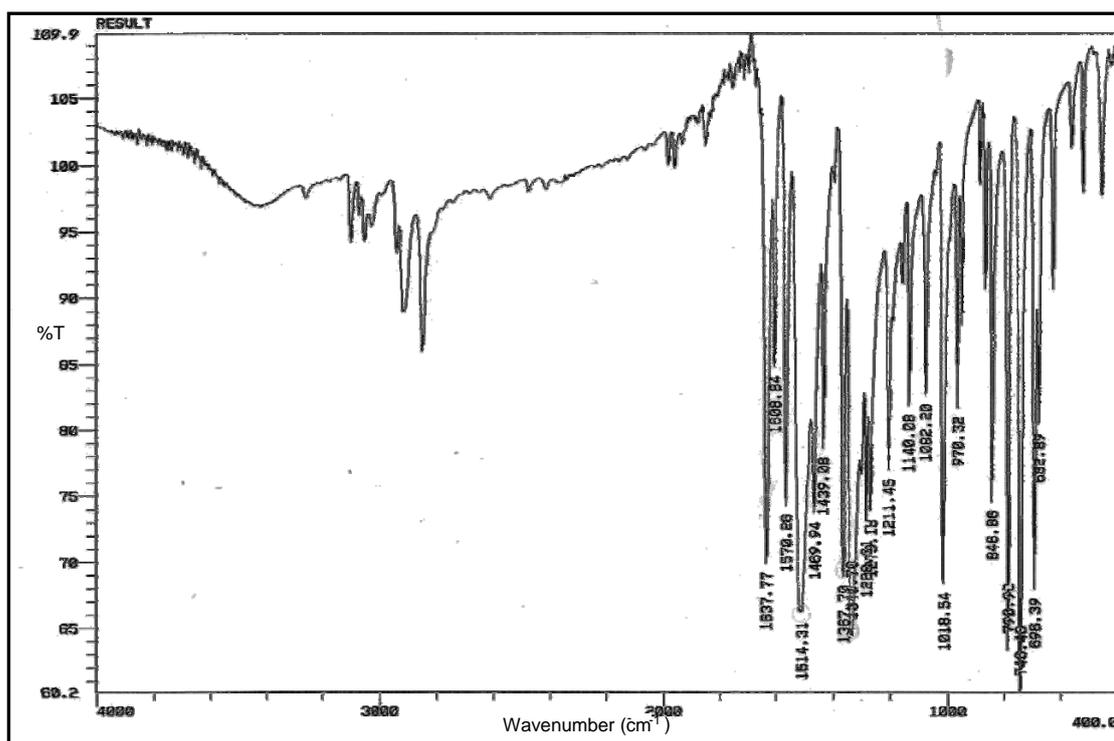
APÉNDICE 5. LISTA DE ESPECTROS

Espectro	Página
Espectro 1. Espectro IR del ligando L1	265
Espectro 2. Espectro IR del ligando L2	265
Espectro 3. Espectro IR del ligando L3	266
Espectro 4. Espectro IR del ligando L4	266
Espectro 5. Espectro IR de la 2,6-diformilpiridina	267
Espectro 6. Espectro IR del hidrocloreuro del intermediario I₁	267
Espectro 7. Espectro IR del ligando L5	268
Espectro 8. Espectro IR del ligando L6	268
Espectro 9. Espectro IR del Complejo Mn-I₂	269
Espectro 10. Espectro IR del ligando L7	269
Espectro 11. Espectro IR del hidrocloreuro del intermediario I₃	270
Espectro 12. Espectro IR del ligando L8	270
Espectro 13. Espectro IR del Complejo Mn-I₄	271
Espectro 14. Espectro IR del ligando L9	271
Espectro 15. Espectro IR del hidrocloreuro del intermediario I₅	272
Espectro 16. Espectro IR del Ligando L10	272
Espectro 17. Espectro IR del Complejo Mn-I₆	273
Espectro 18. Espectro IR del Ligando L11	273
Espectro 19. Espectro IR del hidrocloreuro del intermediario I₇	274
Espectro 20. Espectro IR del Ligando L12	274
Espectro 21. Espectro IR del complejo [NiL1]SO₄	275

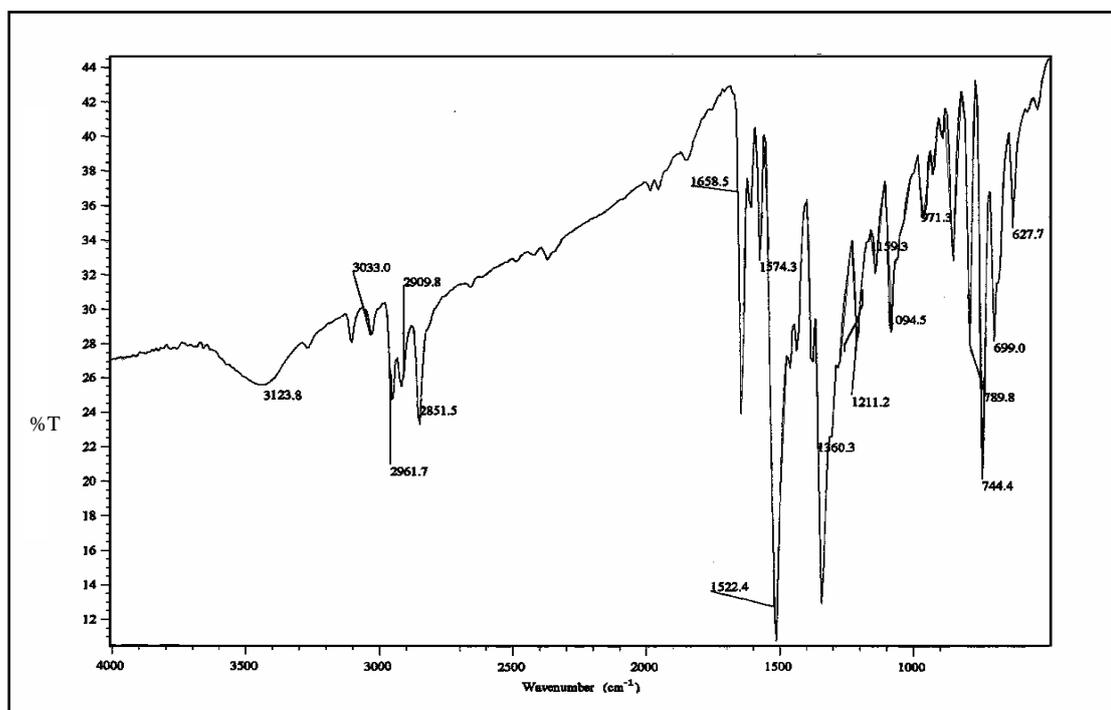
Espectro	Página
Espectro 22. Espectros IR de L1 y los complejos [NiL1]SO ₄ y [CoL1]SO ₄	275
Espectro 23. Espectro IR del complejo [CuL5](NO ₃) ₂	276
Espectro 24. Espectro IR del complejo [NiL5](NO ₃) ₂	276
Espectro 25. Espectro IR del complejo [CdL5](NO ₃) ₂	277
Espectro 26. Espectro IR del complejo [ZnL5](ClO ₄) ₂	277
Espectro 27. Espectro IR del complejo [AgL5]ClO ₄	278
Espectro 28. Espectro IR del complejo [PbL5](ClO ₄) ₂	278
Espectro 29. Espectro IR del complejo [PbL5](NO ₃) ₂	279
Espectro 30. Espectro IR del complejo [CuL7](NO ₃) ₂	279
Espectro 31. Espectro IR del complejo [NiL7](NO ₃) ₂	280
Espectro 32. Espectro IR del complejo [CdL7](NO ₃) ₂	280
Espectro 33. Espectro IR del complejo [PbL7](NO ₃) ₂	281
Espectro 34. Espectro IR del complejo [ZnL7](ClO ₄) ₂	281
Espectro 35. Espectro IR del complejo [AgL7]ClO ₄	282
Espectro 36. Espectro IR del complejo [CuL9](ClO ₄) ₂	282
Espectro 37. Espectro IR del complejo [NiL9](NO ₃) ₂	283
Espectro 38. Espectro IR del complejo [CuL10](NO ₃) ₂	283
Espectro 39. Espectro IR del complejo [NiL10](ClO ₄) ₂	284
Espectro 40. Espectro IR del complejo [ZnL10](NO ₃) ₂	284
Espectro 41. Espectro IR del complejo [CdL10](NO ₃) ₂	285
Espectro 42. Espectro IR del complejo [PbL10](NO ₃) ₂	285
Espectro 43. Espectro IR del complejo [AgL10]ClO ₄	286

Espectro	Página
Espectro 44. Espectro IR de L10 y los complejos con Ni(II), Zn(II) y Pb(II)	286
Espectro 45. Espectro IR del complejo [Ni L12](ClO ₄) ₂	287
Espectro 46. Espectro IR del complejo [Zn L12](ClO ₄) ₂	287
Espectro 47. Espectro IR de L12 y el complejo [Cu L12](NO ₃) ₂	288
Espectro 48. Espectro IR de L12 y los complejos con Cu(II), Ni(II) y Zn(II)	288
Espectro 49. Espectro de masas FAB ⁺ del ligando L5	289
Espectro 50. Espectro de masas FAB ⁺ realizado al ligando L7	289
Espectro 51. Espectro de masas ESI-TOF del ligando L9	290
Espectro 52. Espectro de masas FAB ⁺ del ligando L12	290
Espectro 53. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Cu L5](NO ₃) ₂	291
Espectro 54. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Ni L5](NO ₃) ₂	291
Espectro 55. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Zn L5](ClO ₄) ₂	292
Espectro 56. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Pb(L5) ₂](ClO ₄) ₂	292
Espectro 57. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Ni L7](NO ₃) ₂	293
Espectro 58. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Ni L12](ClO ₄) ₂	293
Espectro 59. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Cu L12](NO ₃) ₂	294
Espectro 60. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Zn L12](ClO ₄) ₂	294
Espectro 61. Espectro de ¹ H RMN del Ligando L1	295
Espectro 62. Espectro ¹ H RMN del Ligando L2	295

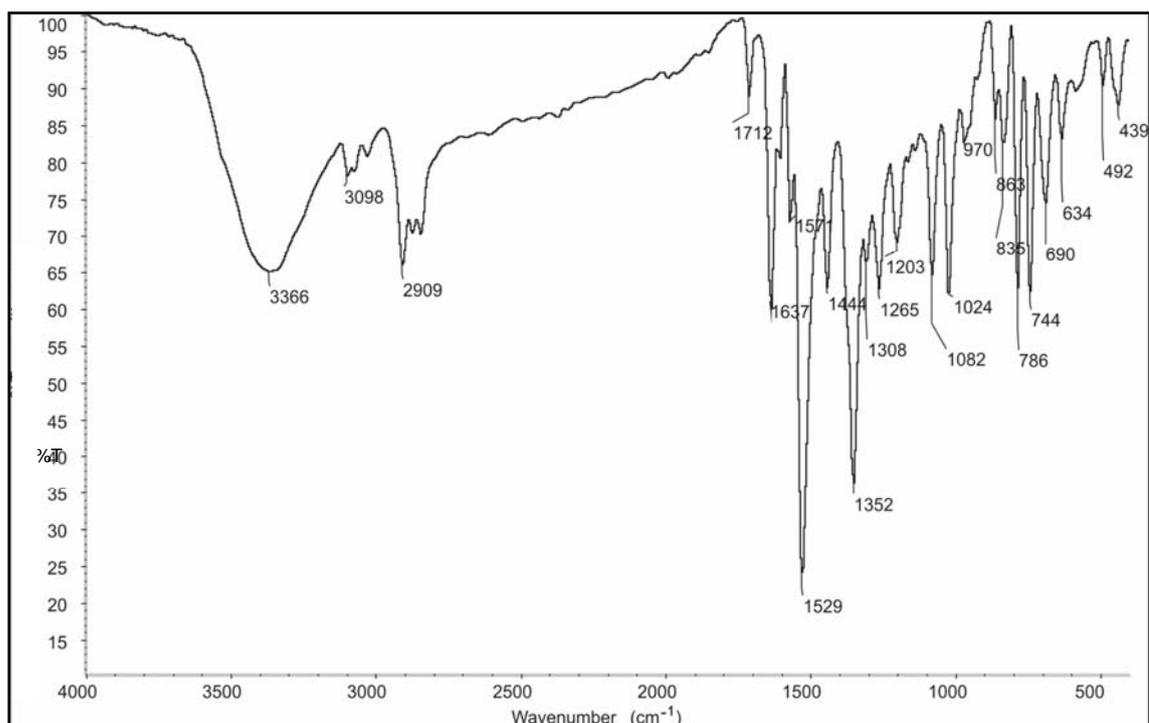
Espectro	Página
Espectro 63. Espectro ^1H RMN del Ligando L4	296
Espectro 64. Espectro ^1H RMN del ligando L5	296
Espectro 65. Espectro ^1H RMN del ligando L6	297
Espectro 66. Espectro ^1H RMN del ligando L7	297
Espectro 67. Espectro ^{13}C RMN del ligando L7	298
Espectro 68. Espectro ^1H RMN del ligando L8	298
Espectro 69. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{AgL5}]\text{ClO}_4$	299
Espectro 70. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{PbL5}](\text{NO}_3)_2$	299
Espectro 71. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{ZnL5}](\text{ClO}_4)_2$	300
Espectro 72. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{CdL5}](\text{NO}_3)_2$	300
Espectro 73. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{AgL7}]\text{ClO}_4$	301
Espectro 74. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{ZnL7}](\text{ClO}_4)_2$	301
Espectro 75. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{PbL7}](\text{NO}_3)_2$	302
Espectro 76. Valoración por ^1H RMN de L5 con el ión Pb(II) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1	302
Espectro 77. Valoración por ^1H RMN de L5 con el ión Ag(I) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1	303
Espectro 78. Espectros ^1H RMN de la valoración de Pb(II) con L7	304
Espectro 79. Espectros ^1H RMN de la valoración de Ag(I) con L7	305
Espectro 80. Espectros ^1H RMN de la valoración de Zn(II) con L7	306



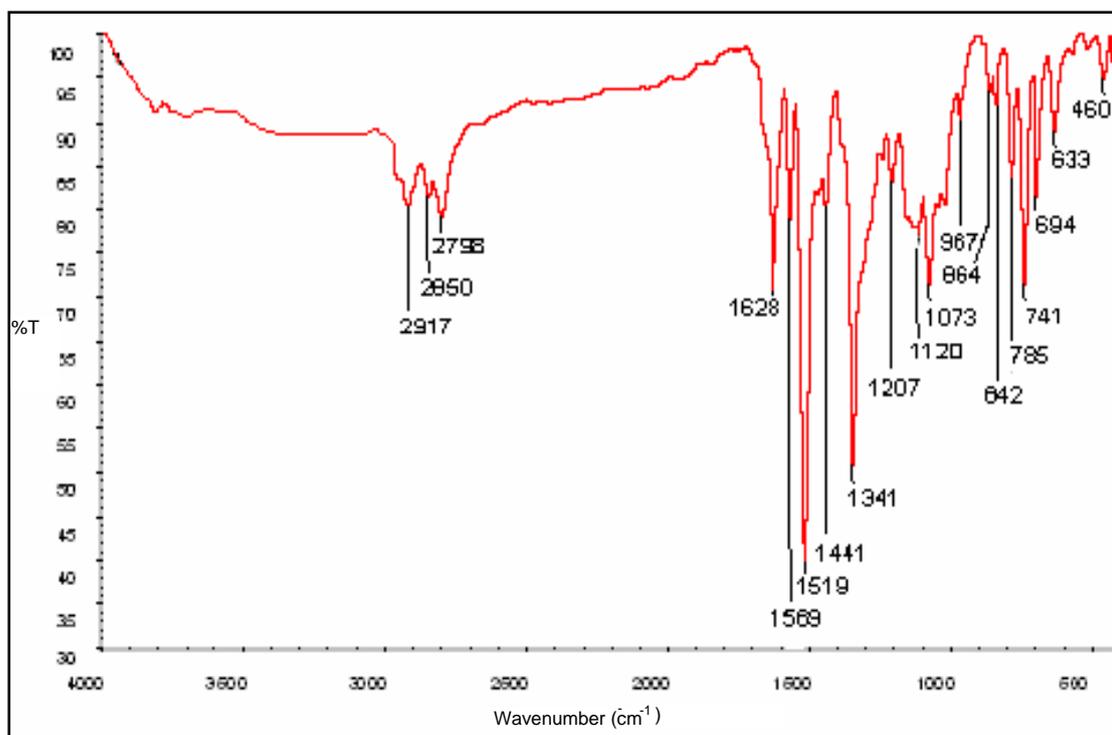
Espectro 1. Espectro IR del ligando L1



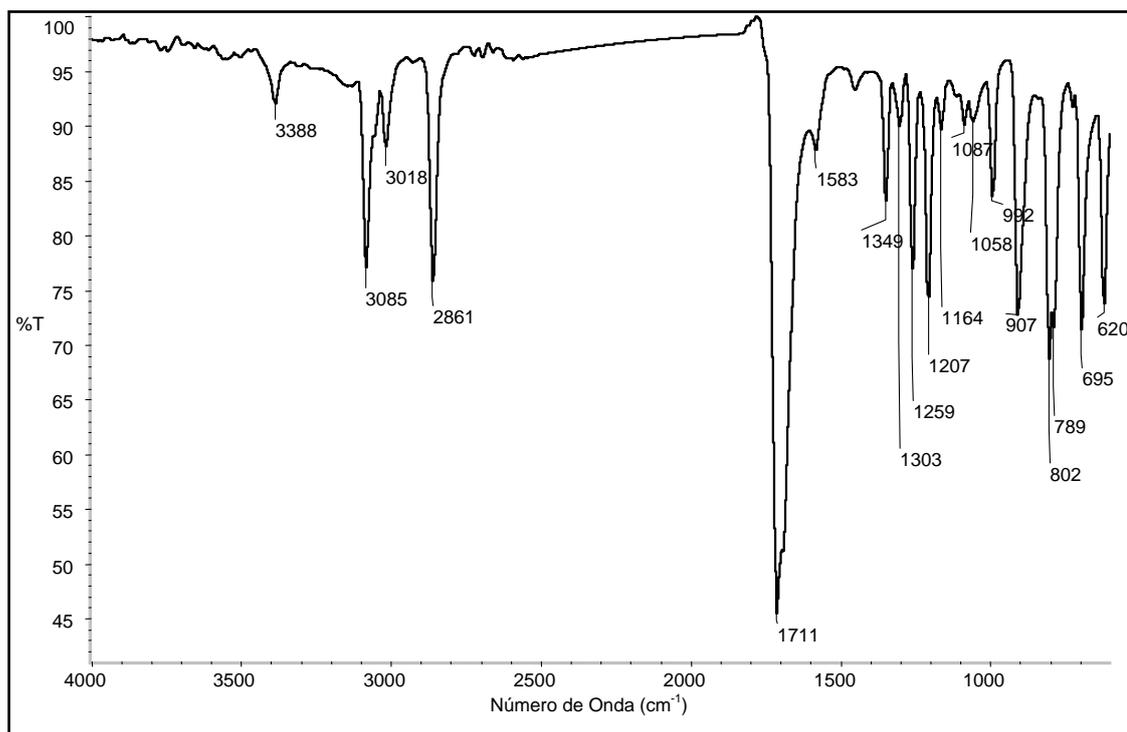
Espectro 2. Espectro IR del ligando L2



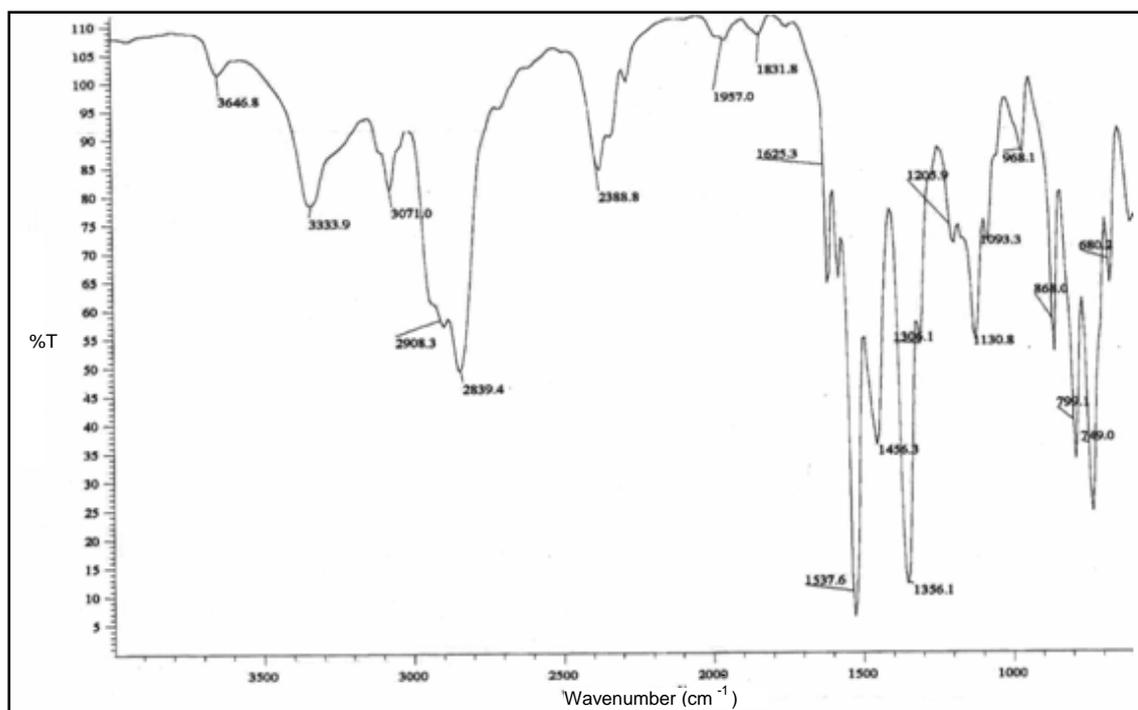
Espectro 3. Espectro IR del ligando L3

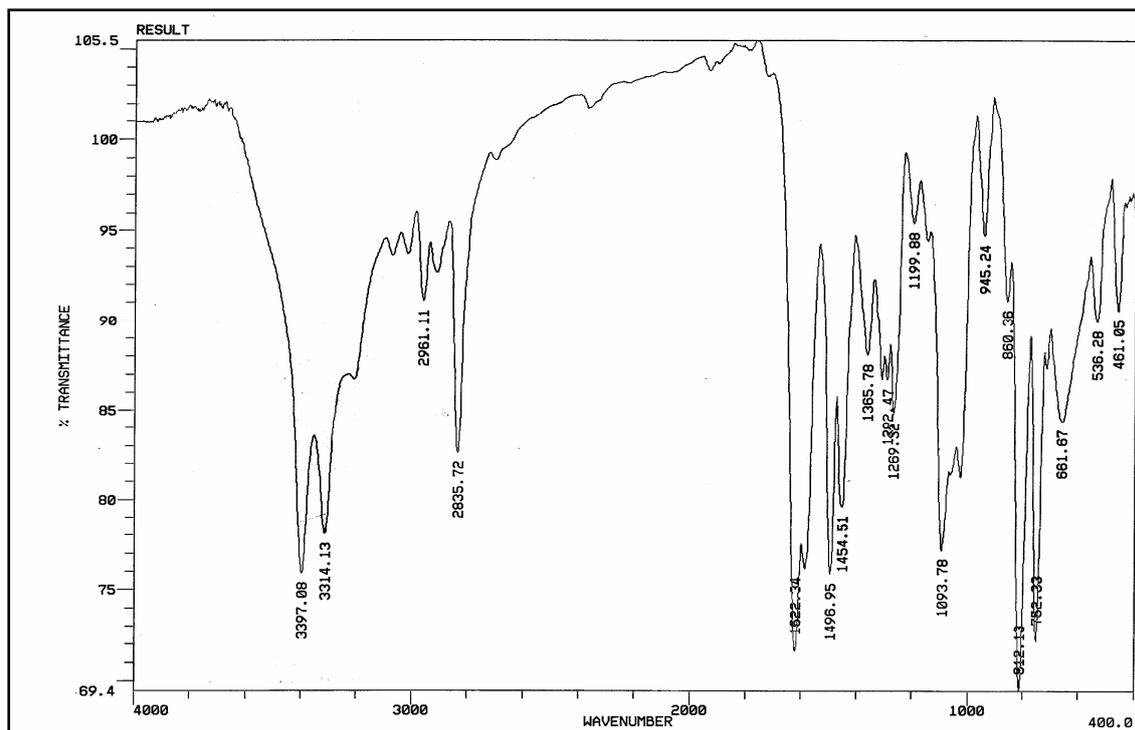


Espectro 4. Espectro IR del ligando L4

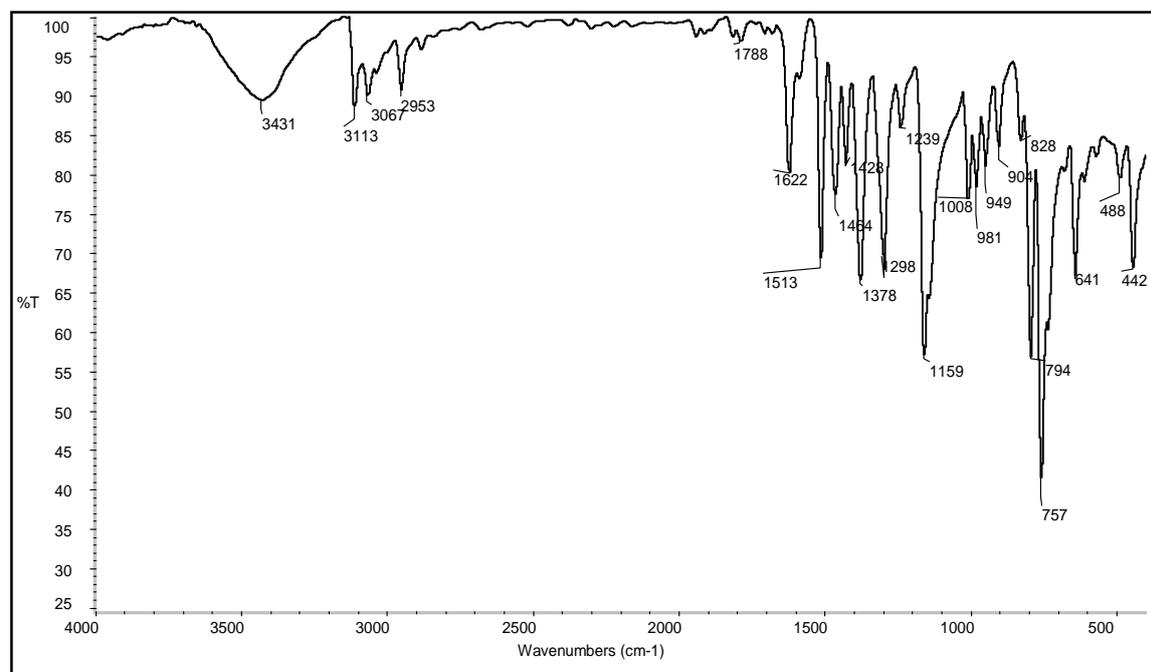


Espectro 5. Espectro IR de la 2,6-diformilpiridina

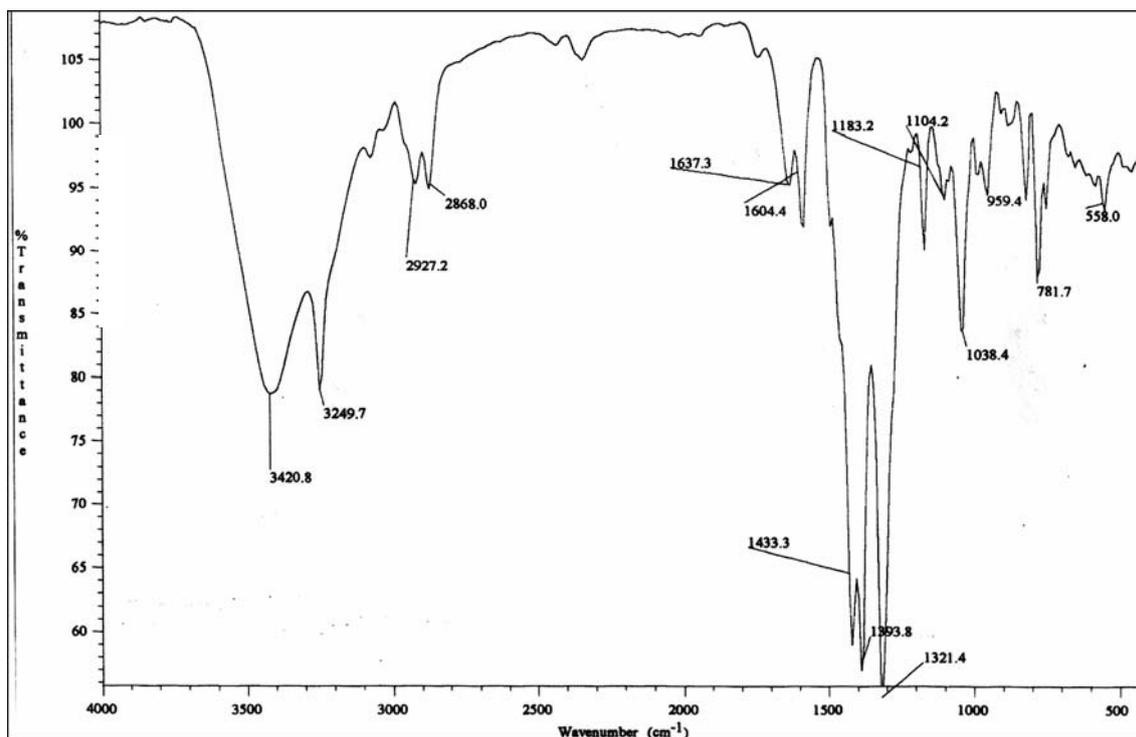
Espectro 6. Espectro IR del hidrocloreuro del intermediario I₁



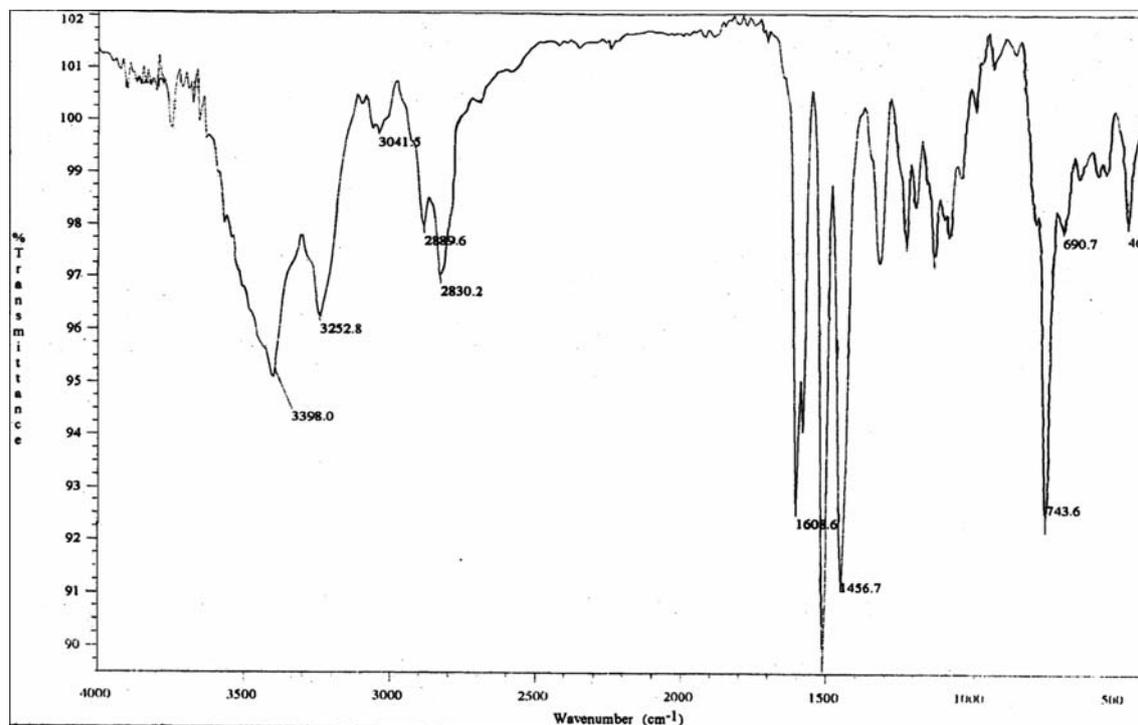
Espectro 7. Espectro IR del ligando L5



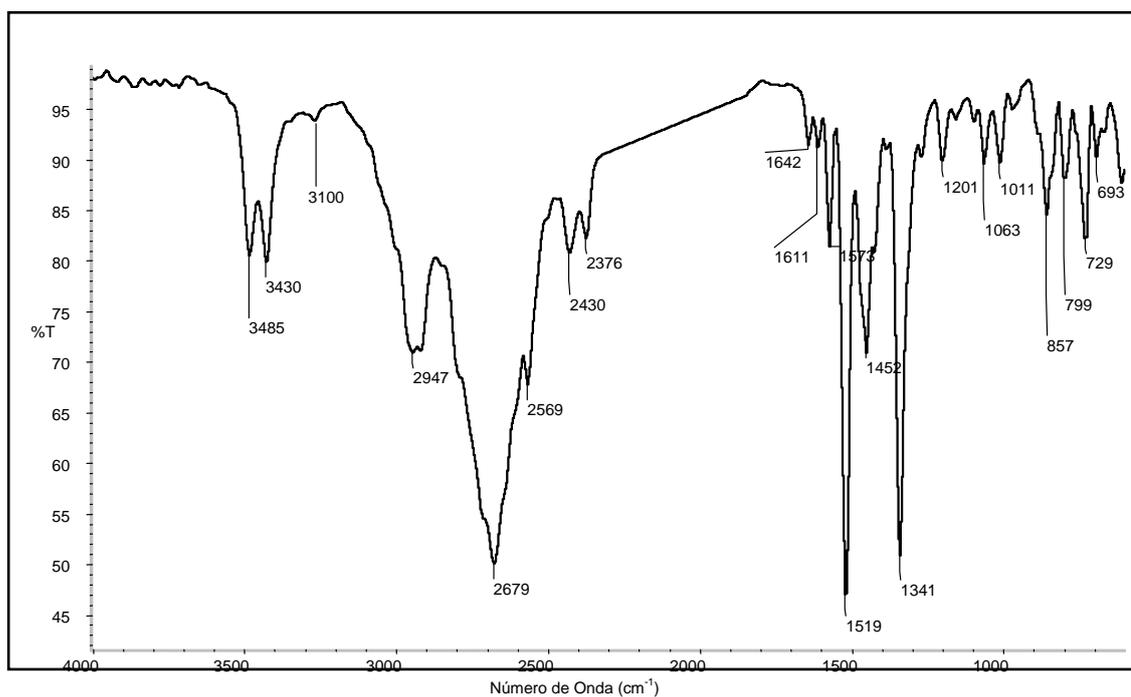
Espectro 8. Espectro IR del ligando L6



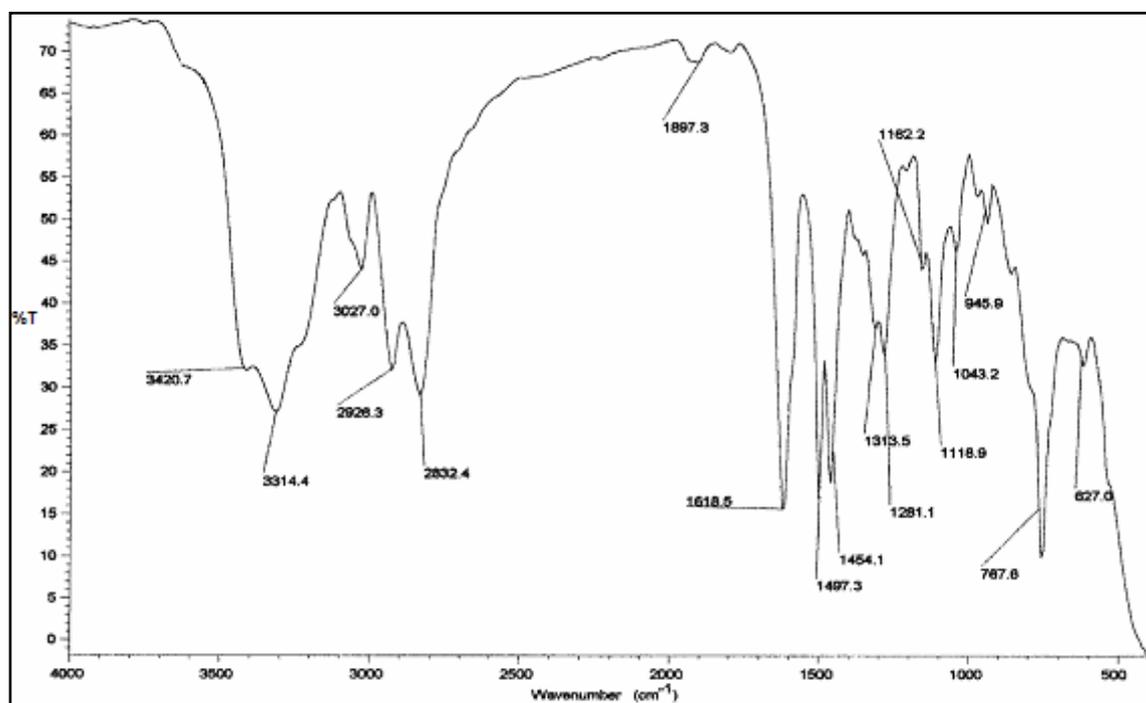
Espectro 9. Espectro IR del Complejo Mn-I₂



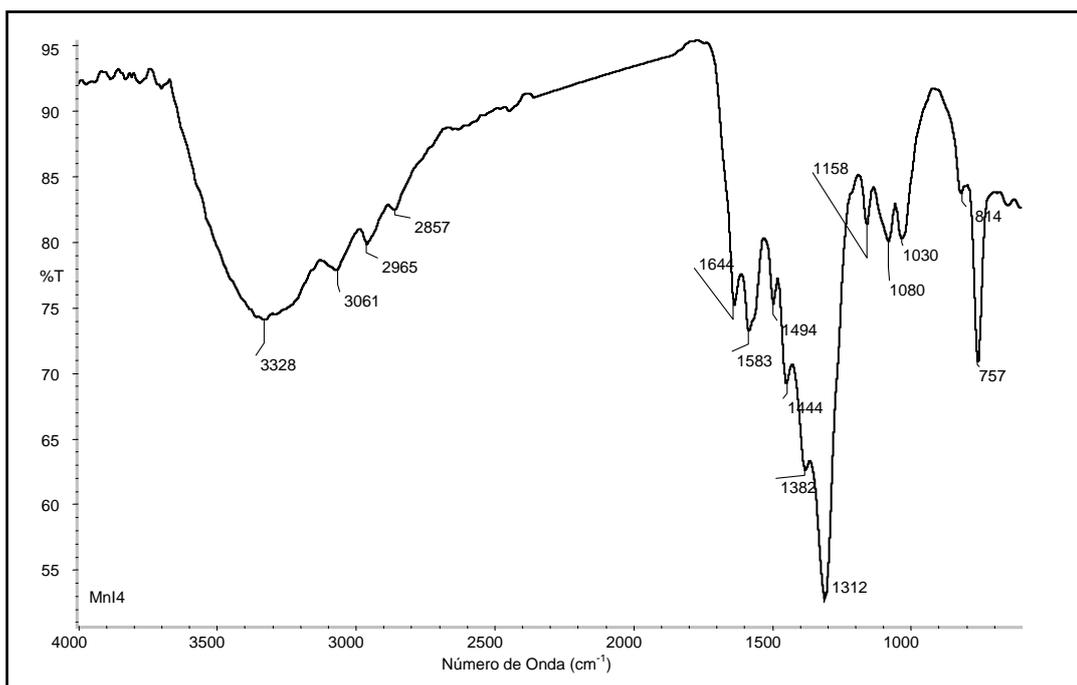
Espectro 10. Espectro IR del ligando L7



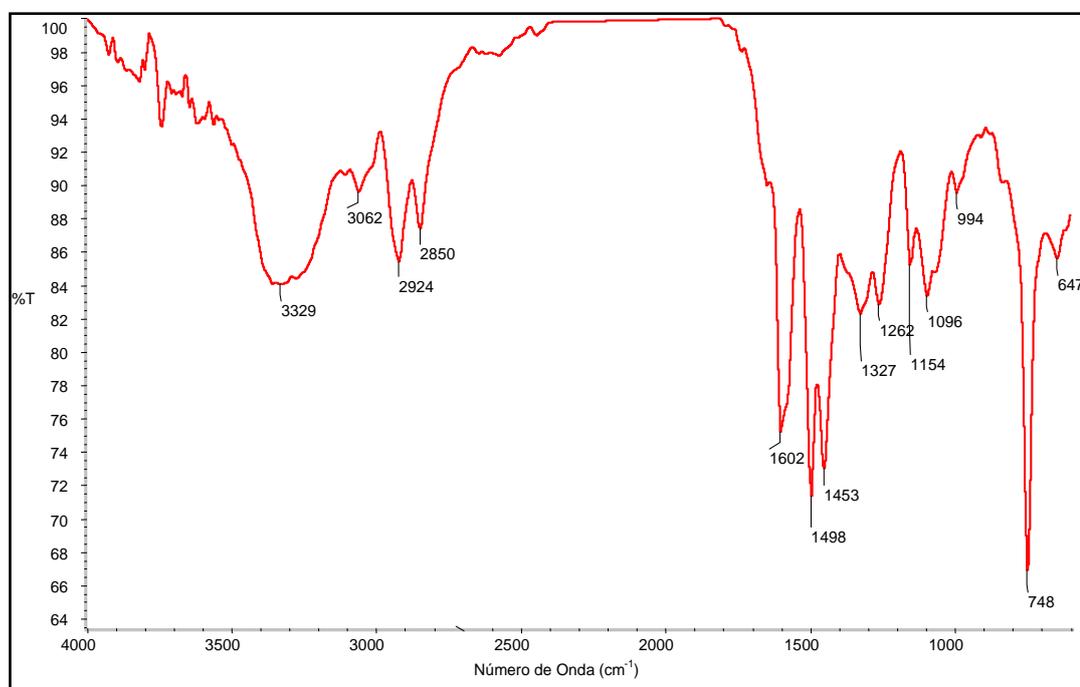
Espectro 11. Espectro IR del hidrocloreuro del intermedio I₃



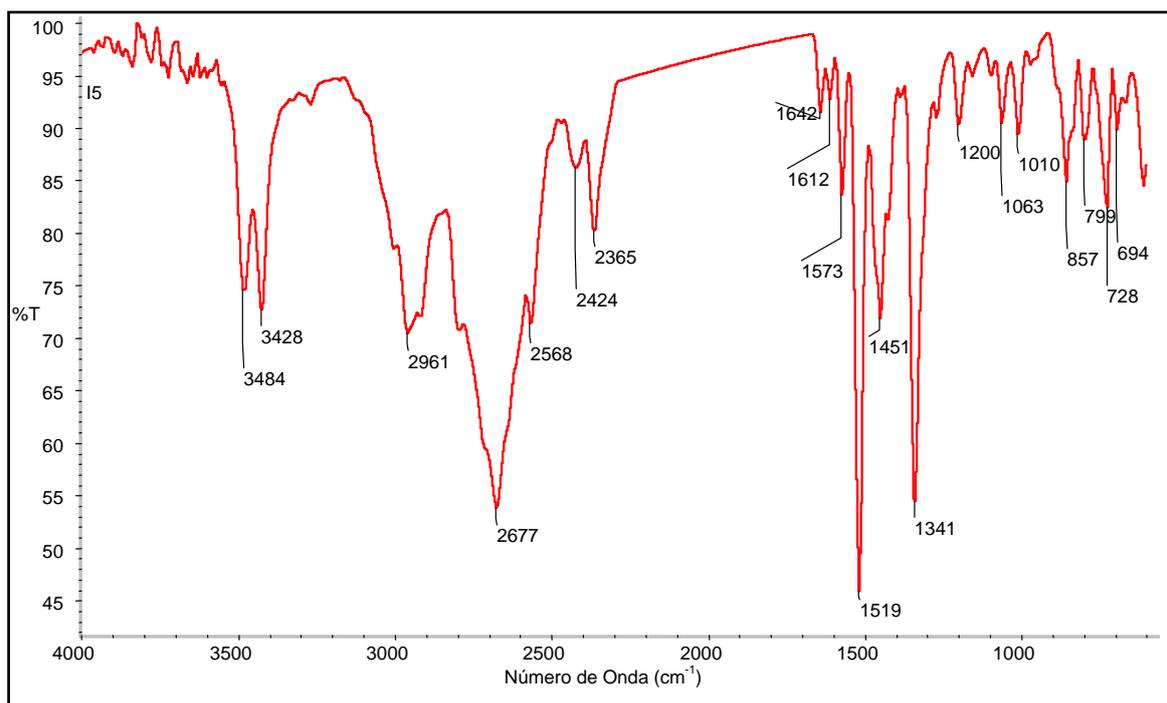
Espectro 12. Espectro IR del ligando L₈



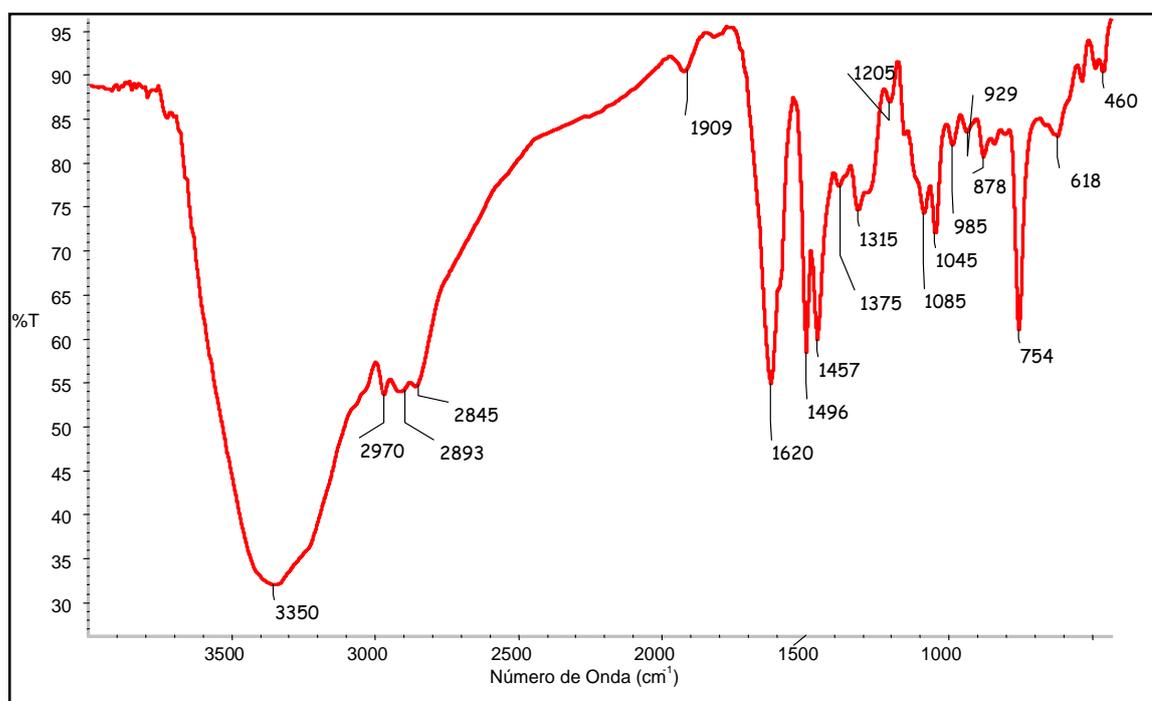
Espectro 13. Espectro IR del Complejo Mn-I₄



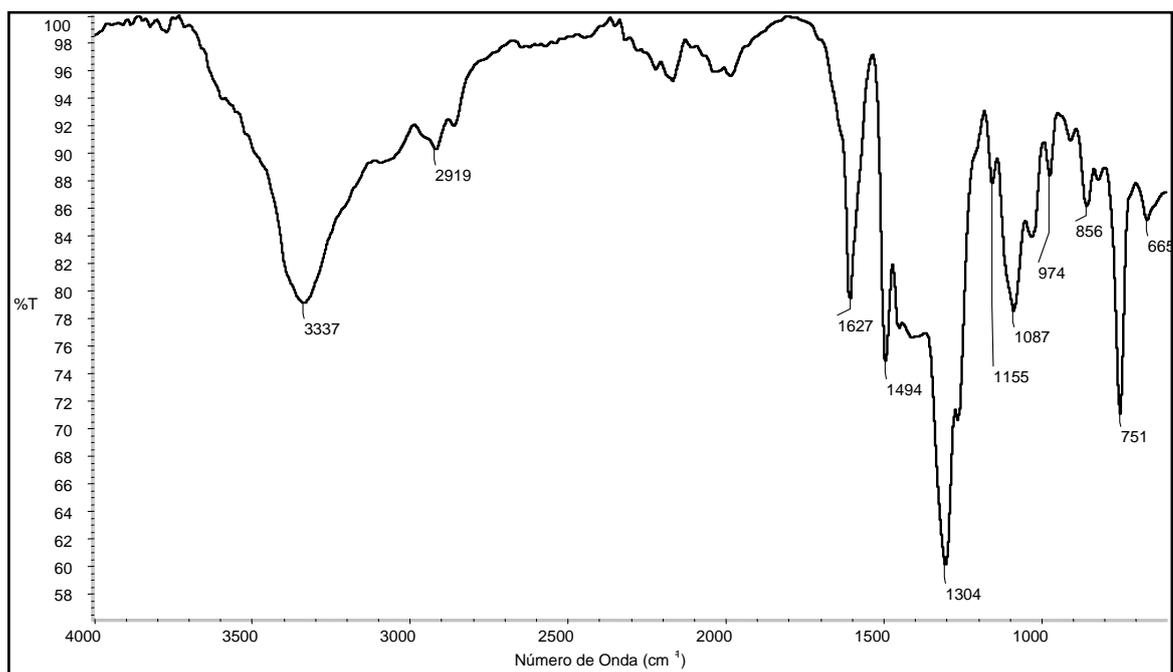
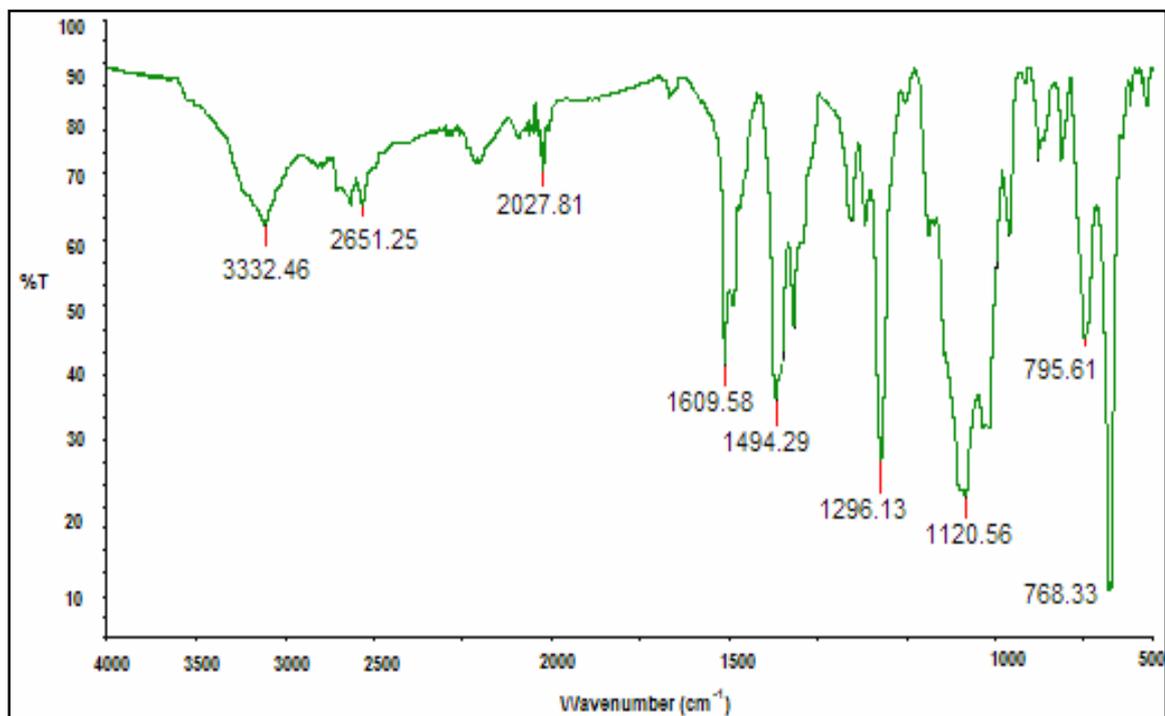
Espectro 14. Espectro IR del ligando L9



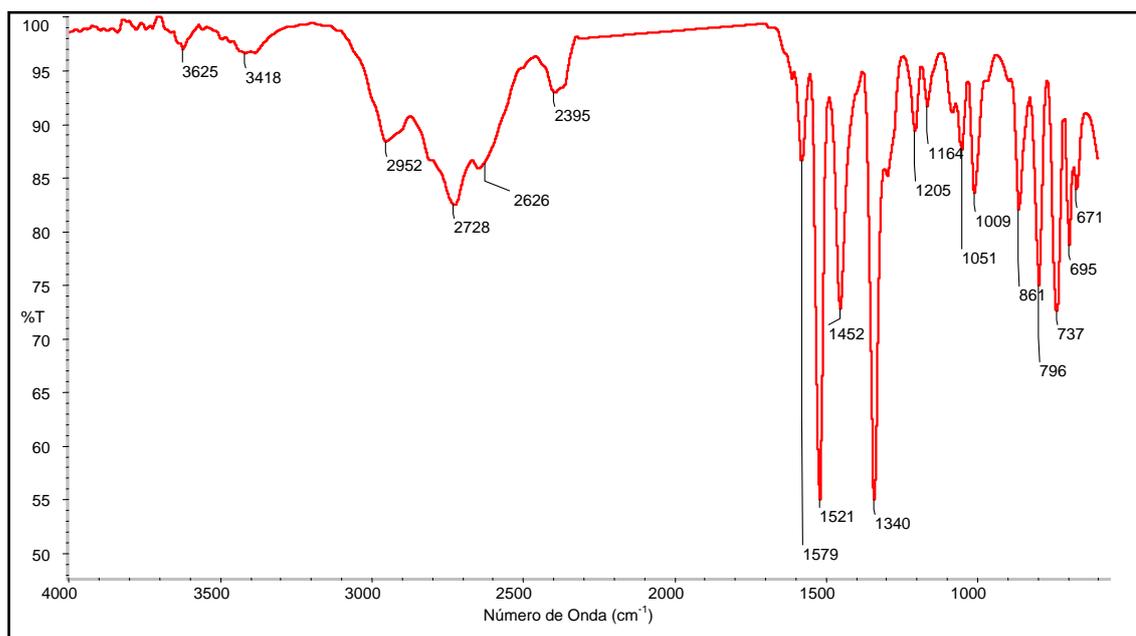
Espectro 15. Espectro IR del hidrocloreto del intermediario I₅



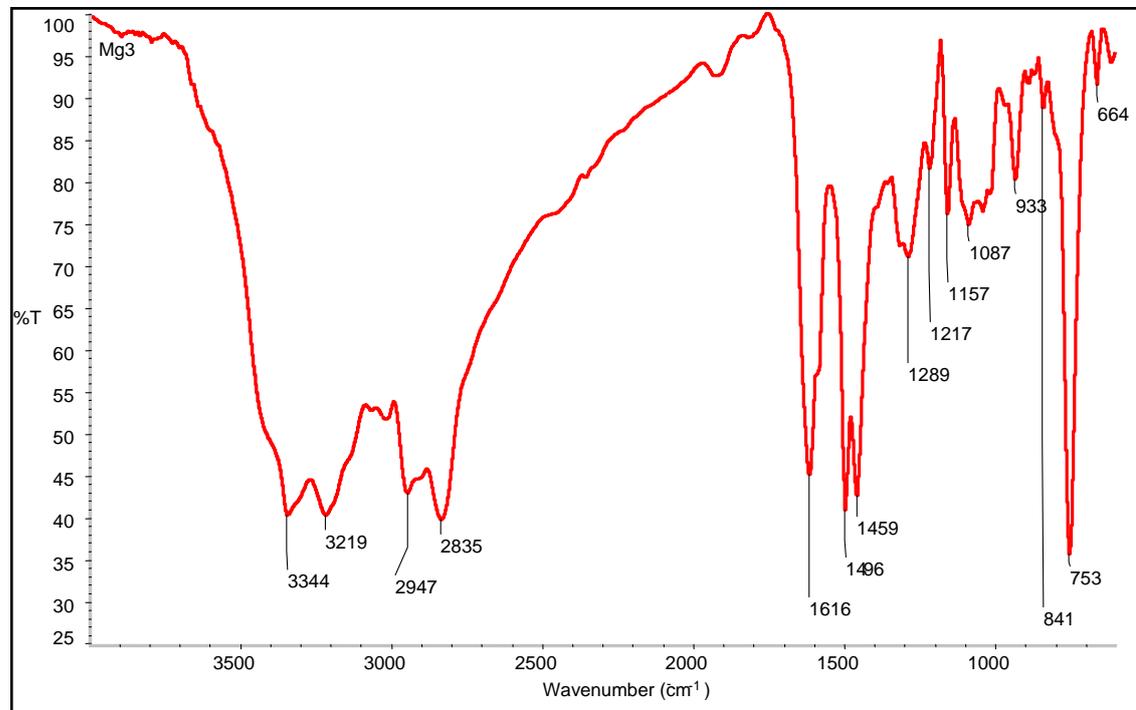
Espectro 16. Espectro IR del Ligando L₁₀

Espectro 17. Espectro IR del Complejo Mn-I₆

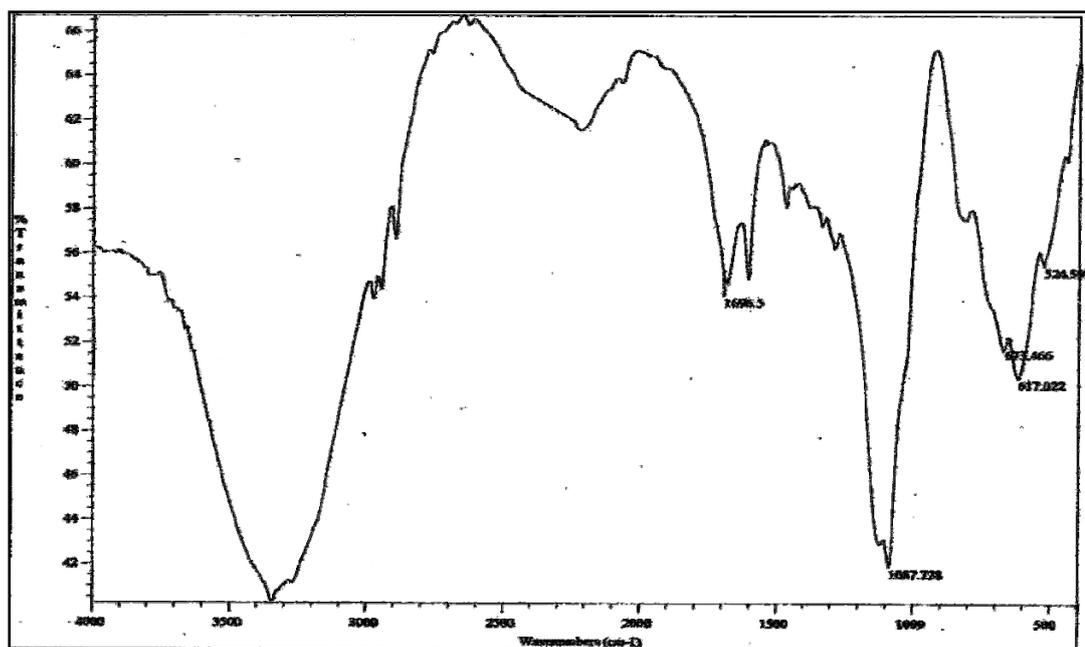
Espectro 18. Espectro IR del Ligando L11



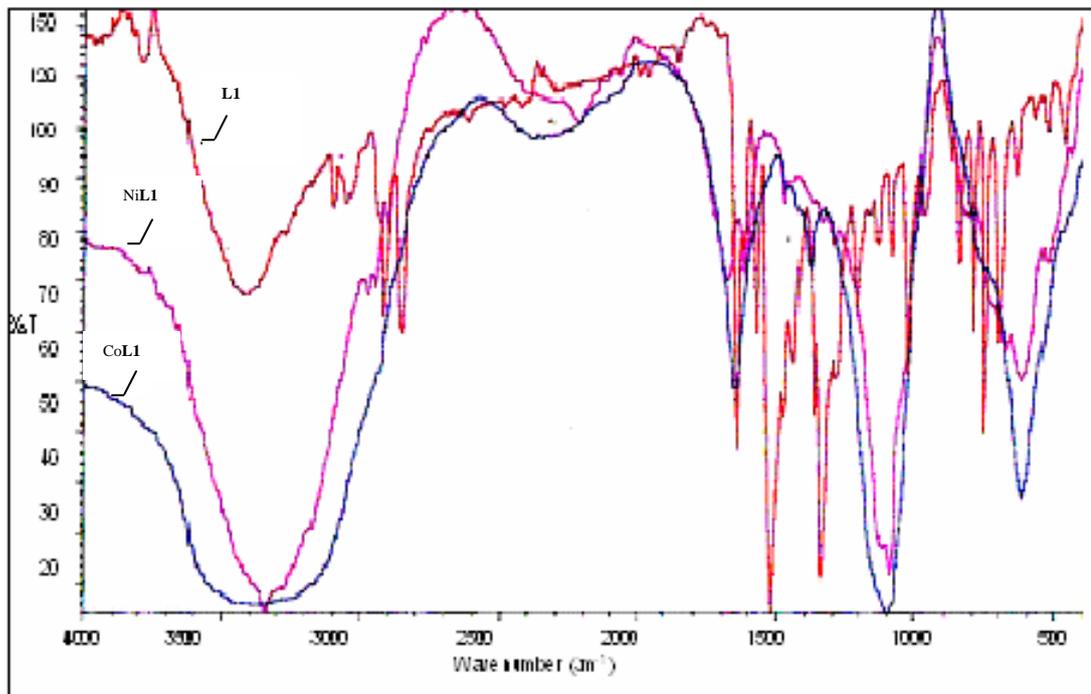
Espectro 19. Espectro IR del hidrocloreto del intermediario I₇



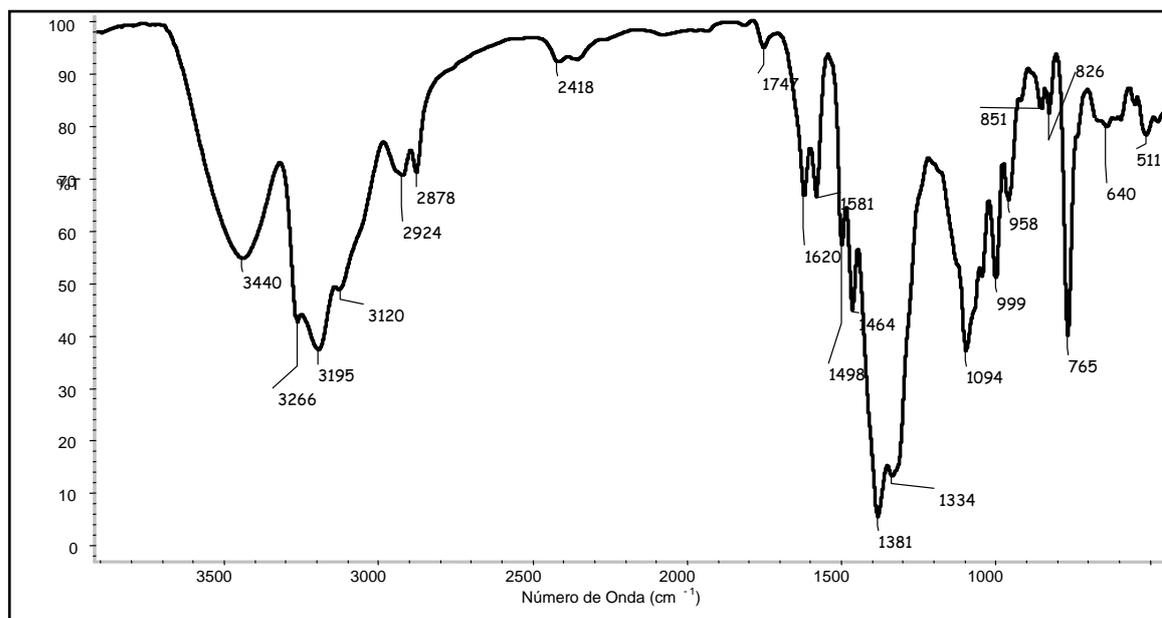
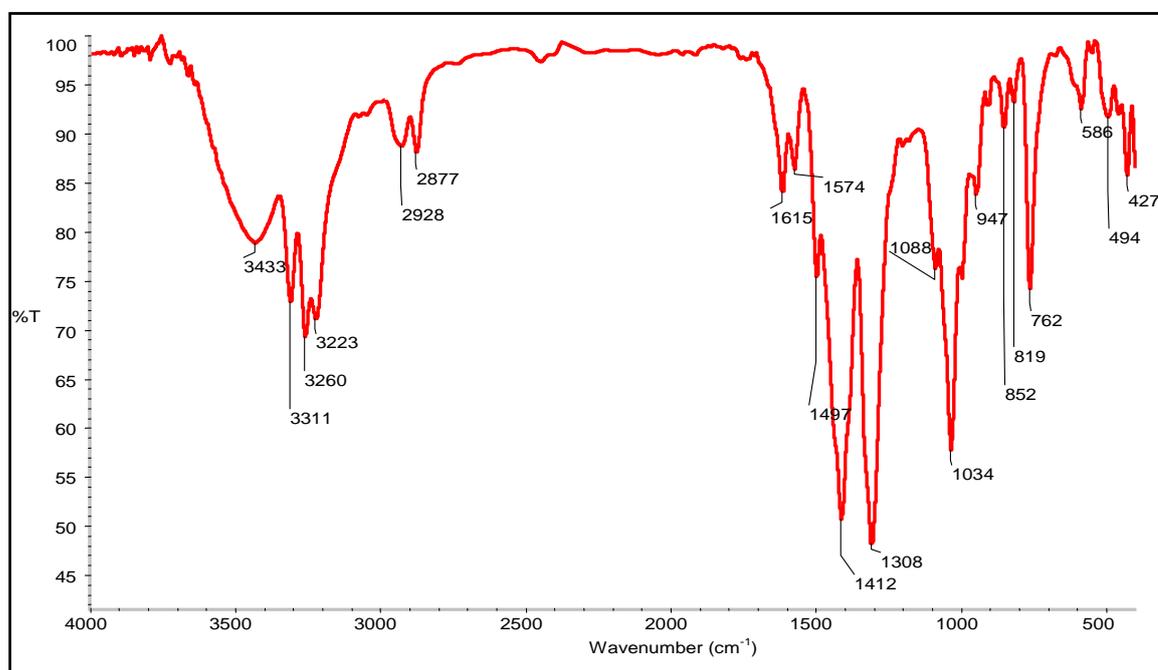
Espectro 20. Espectro IR del Ligando L₁₂

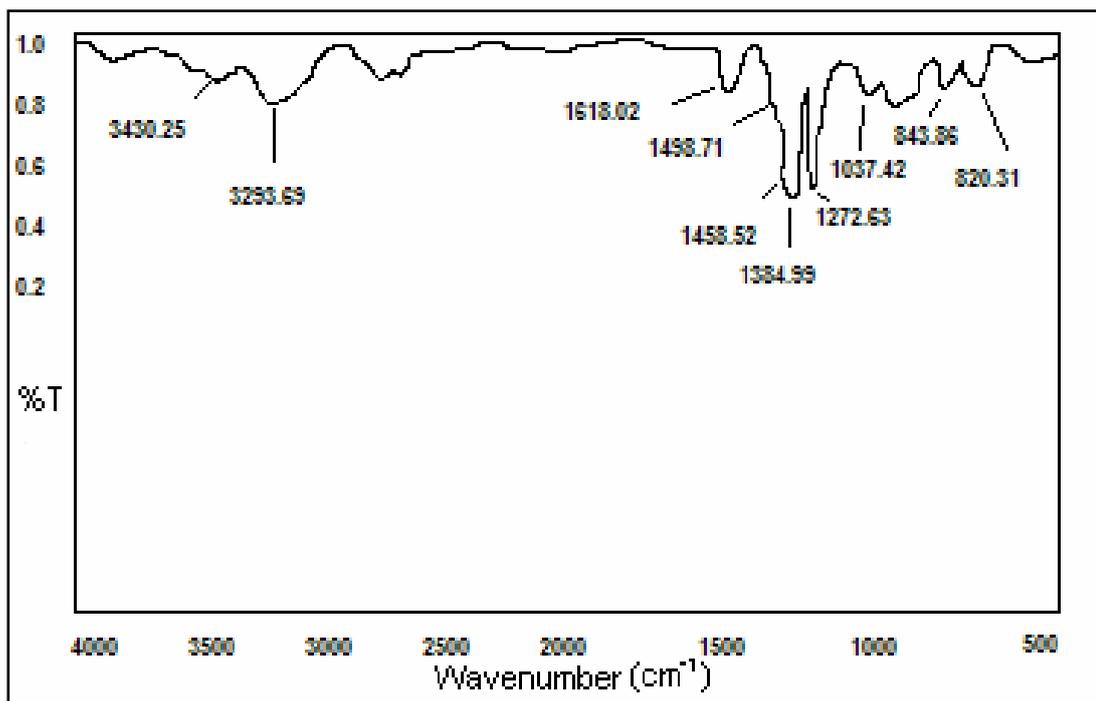
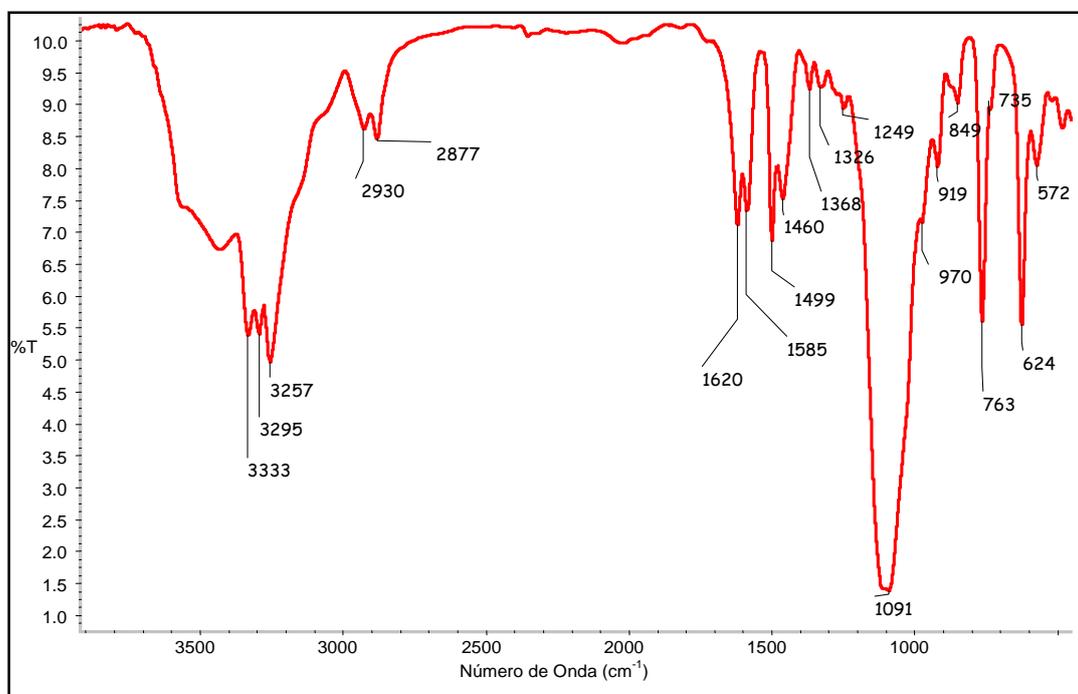


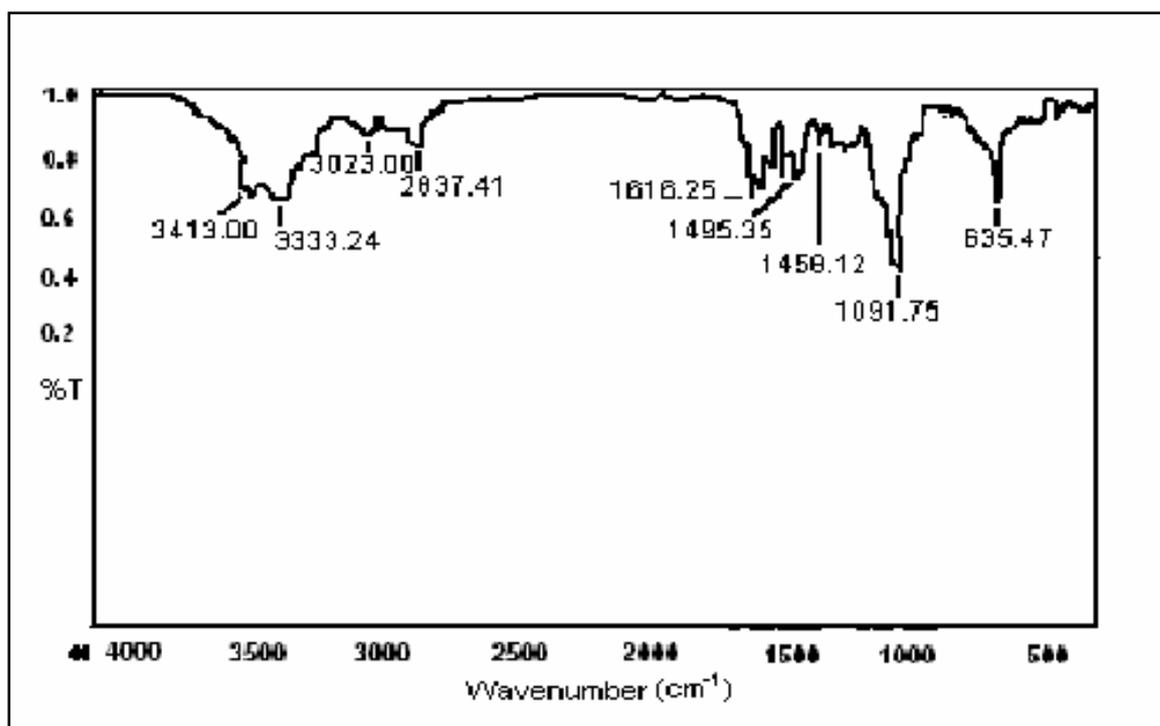
Espectro 21. Espectro IR del complejo [NiL1]SO₄



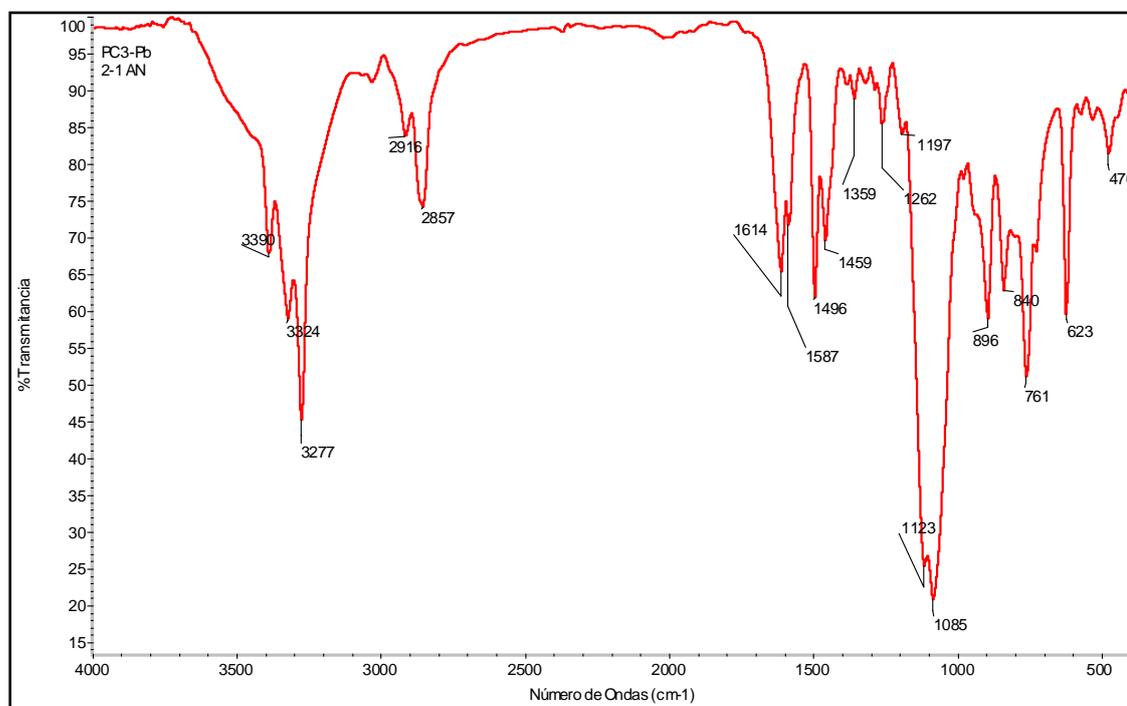
Espectro 22. Espectros IR de L1 y los complejos [NiL1]SO₄ y [CoL1]SO₄

Espectro 23. Espectro IR del complejo $[\text{CuL5}](\text{NO}_3)_2$ Espectro 24. Espectro IR del complejo $[\text{NiL5}](\text{NO}_3)_2$

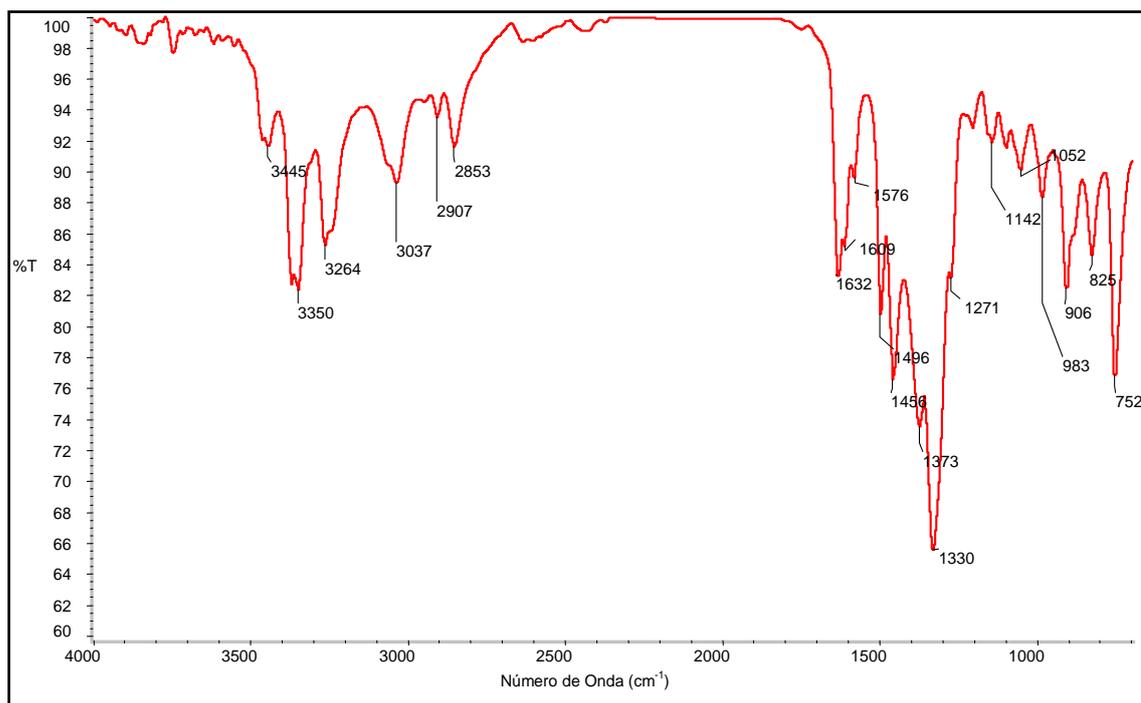
Espectro 25. Espectro IR del complejo $[\text{CdL5}](\text{NO}_3)_2$ Espectro 26. Espectro IR del complejo $[\text{ZnL5}](\text{ClO}_4)_2$



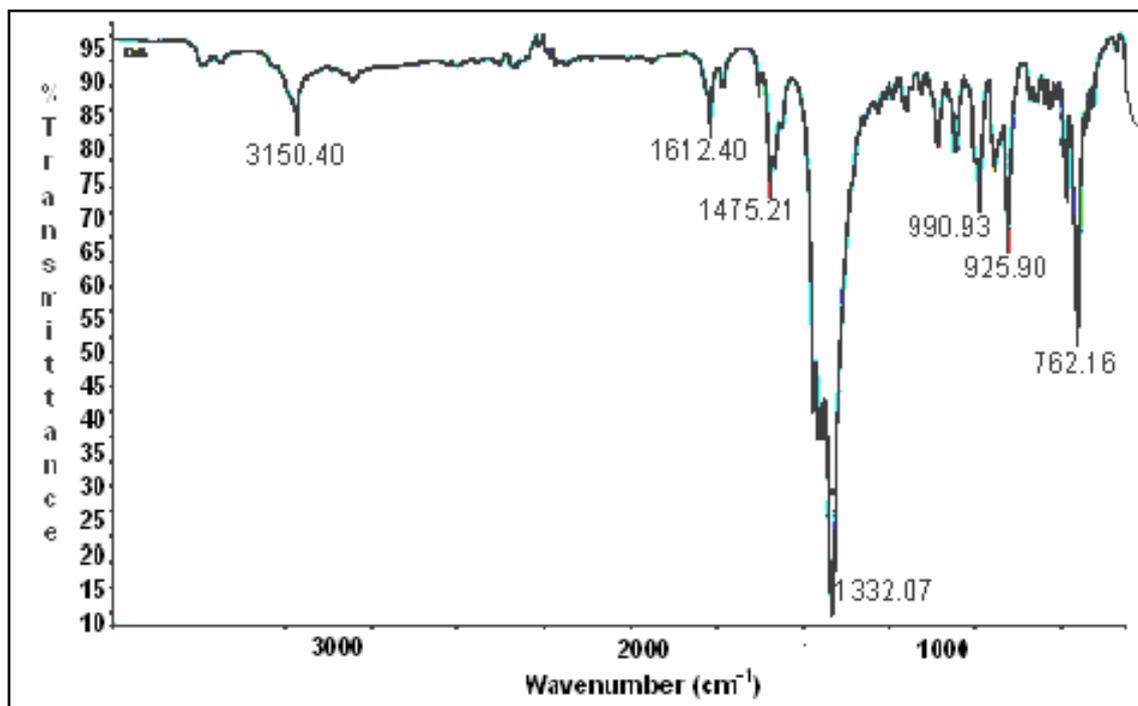
Espectro 27. Espectro IR del complejo [AgL5]ClO₄



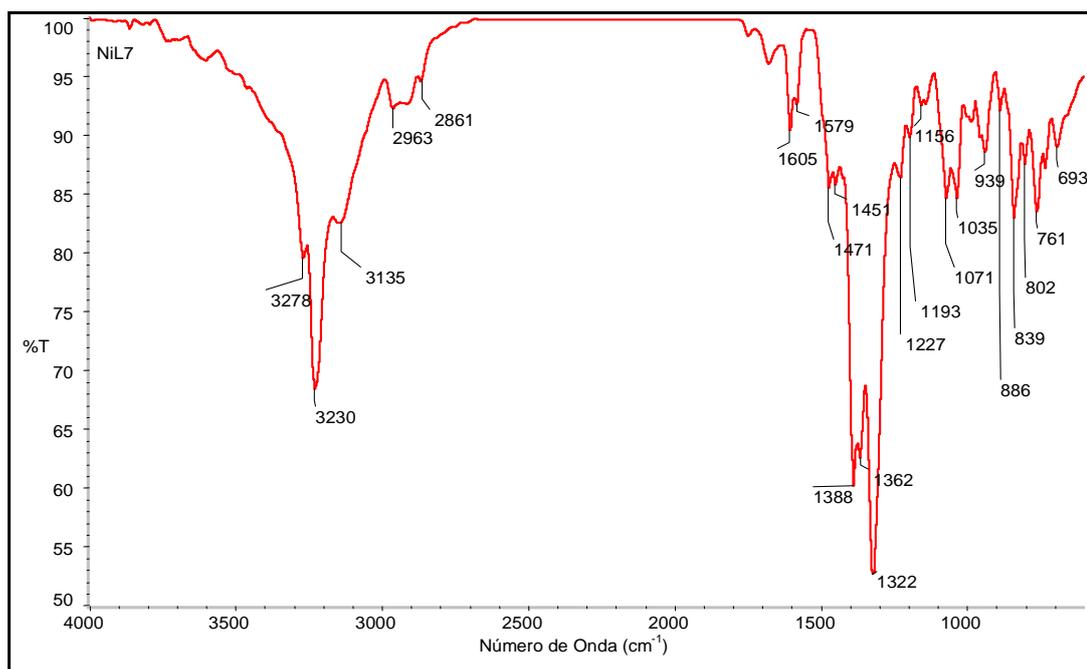
Espectro 28. Espectro IR del complejo [PbL5](ClO₄)₂



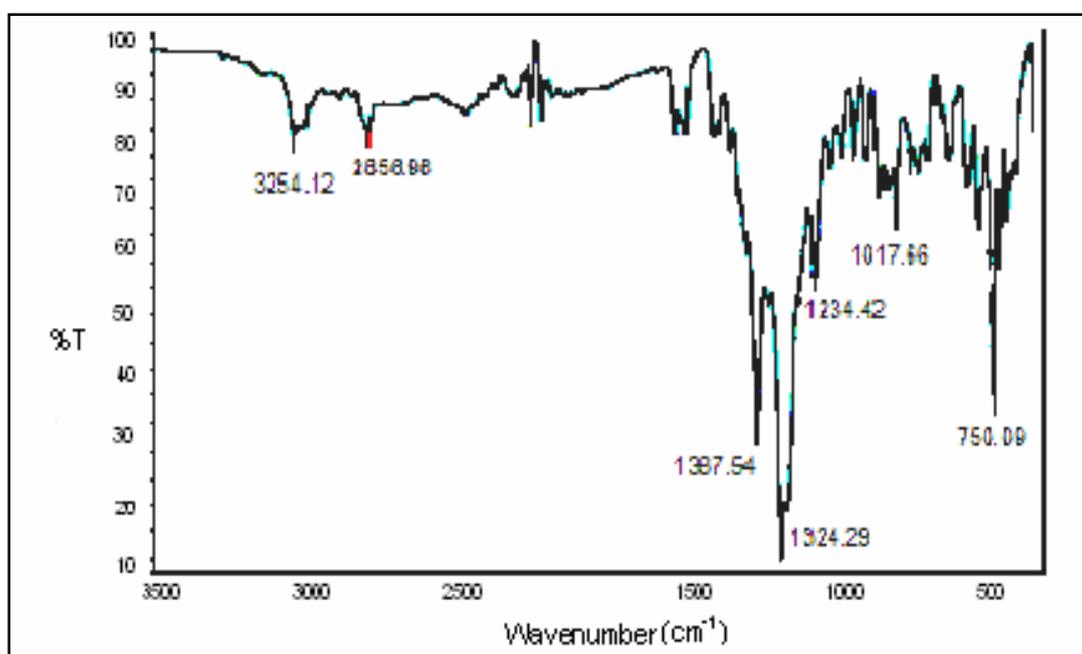
Espectro 29. Espectro IR del complejo $[PbL_5](NO_3)_2$



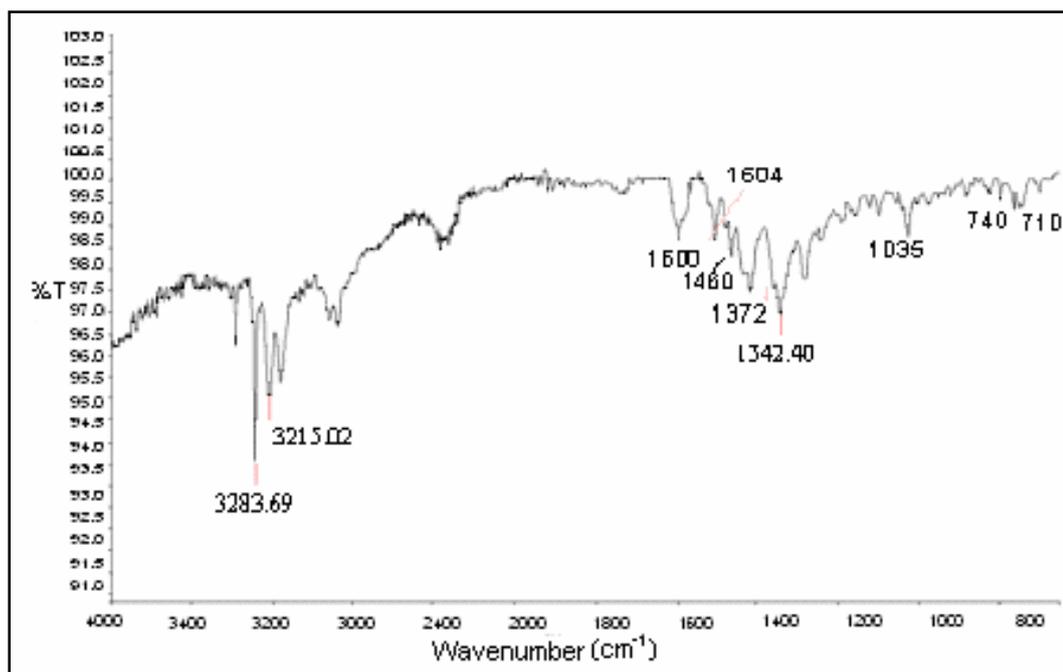
Espectro 30. Espectro IR del complejo $[CuL_7](NO_3)_2$



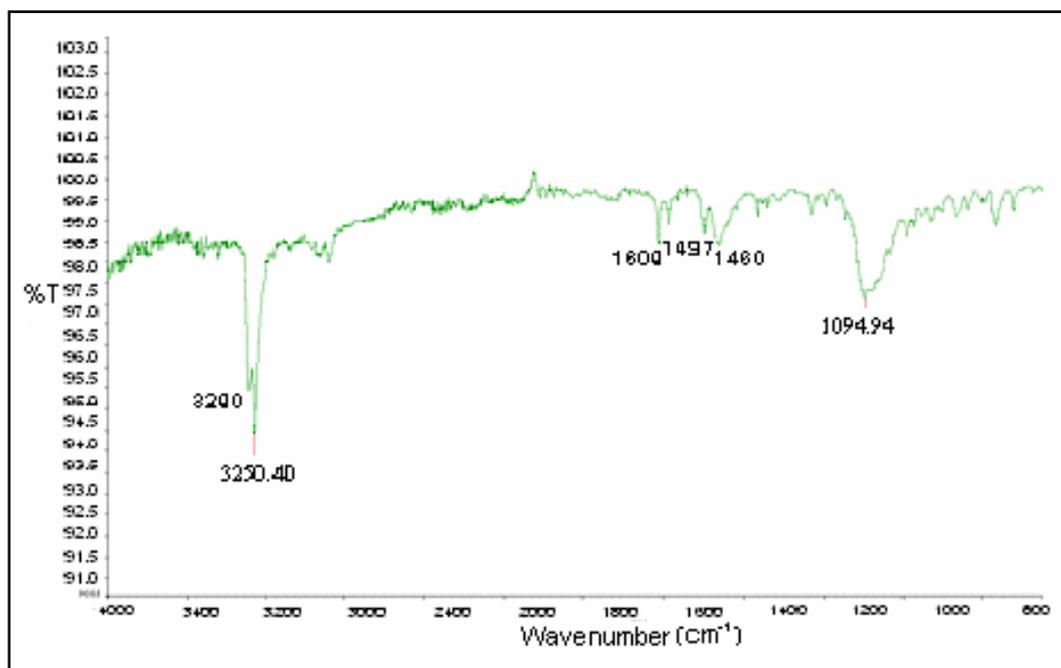
Espectro 31. Espectro IR del complejo $[\text{NiL7}](\text{NO}_3)_2$



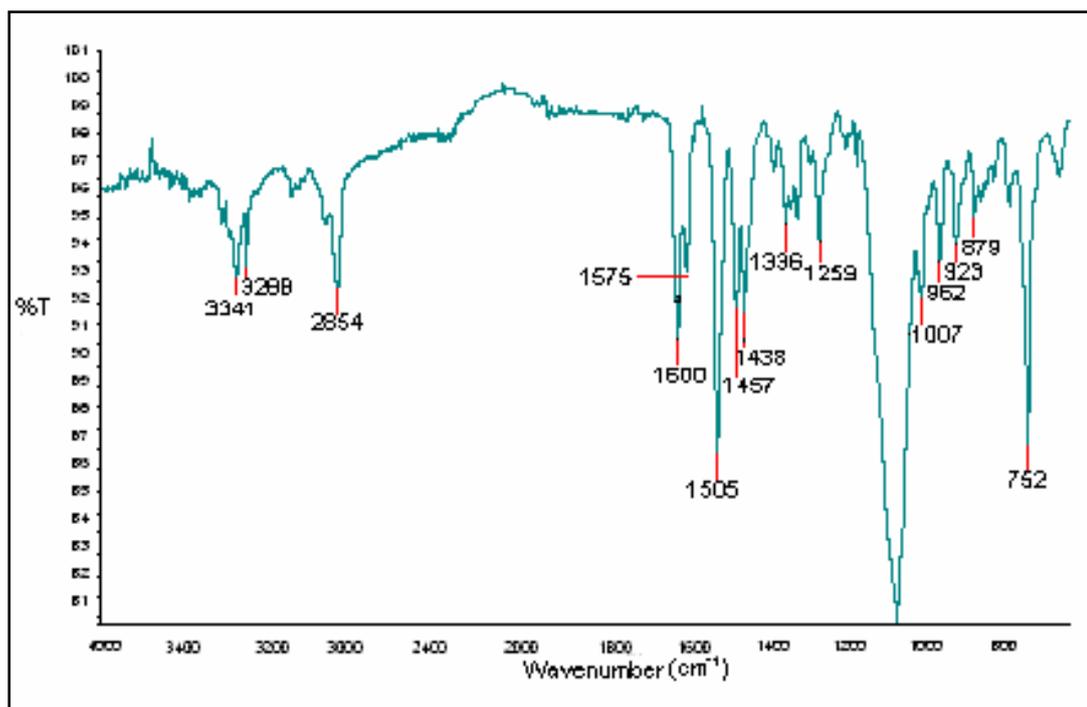
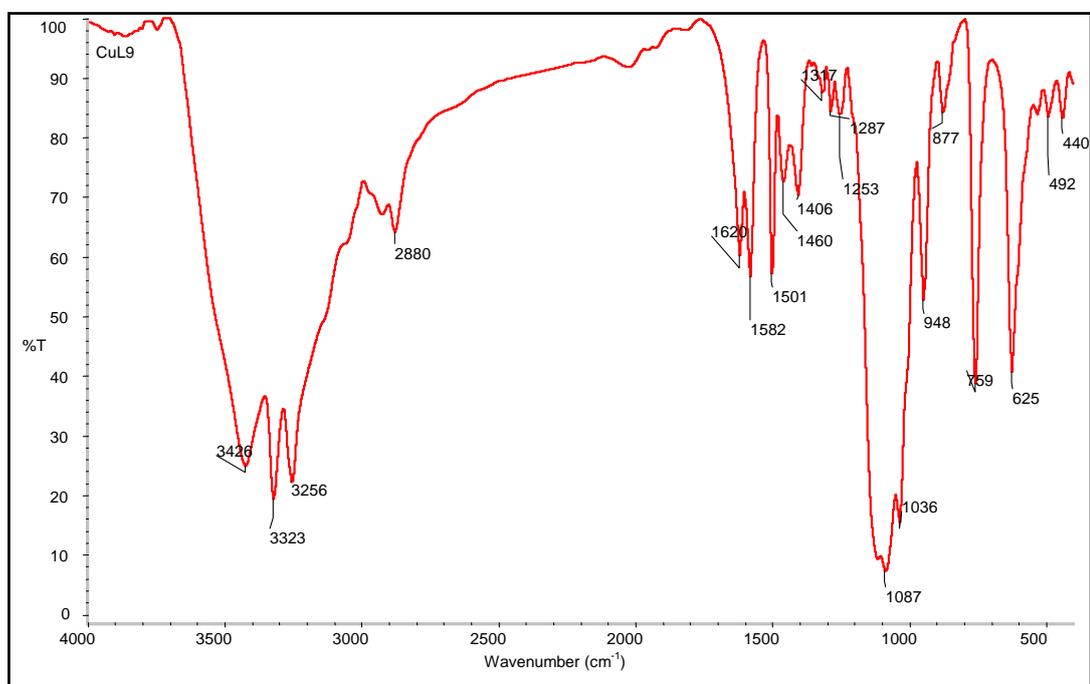
Espectro 32. Espectro IR del complejo $[\text{CdL7}](\text{NO}_3)_2$

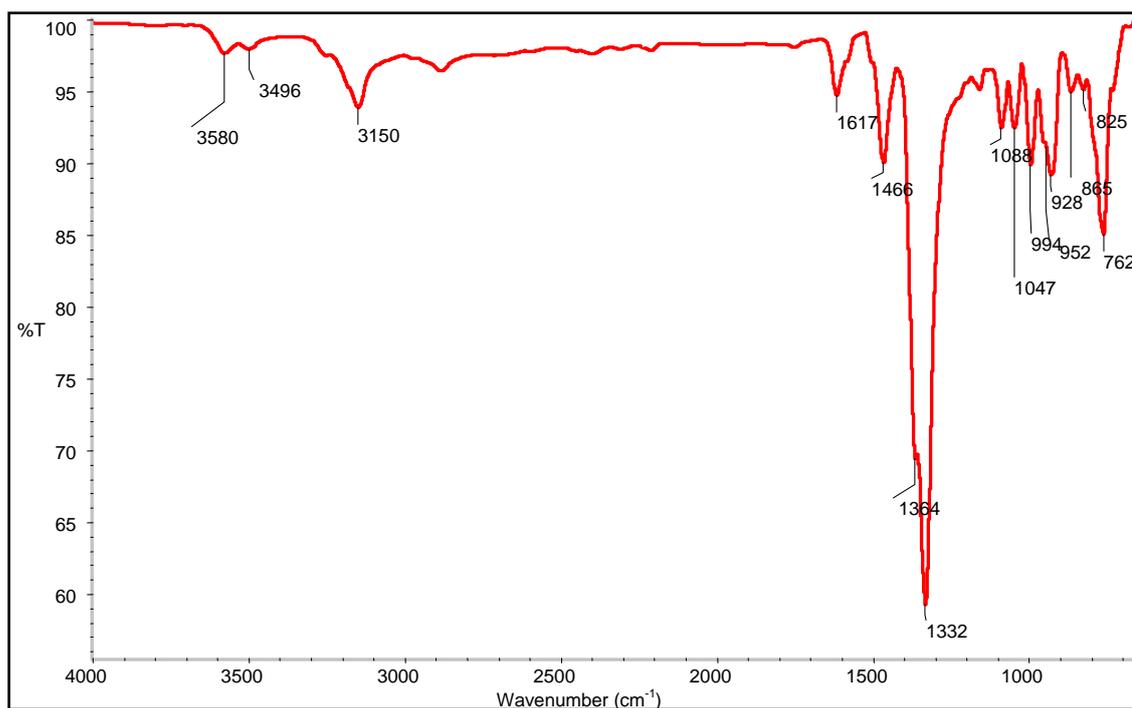


Espectro 33. Espectro IR del complejo $[PbL7](NO_3)_2$

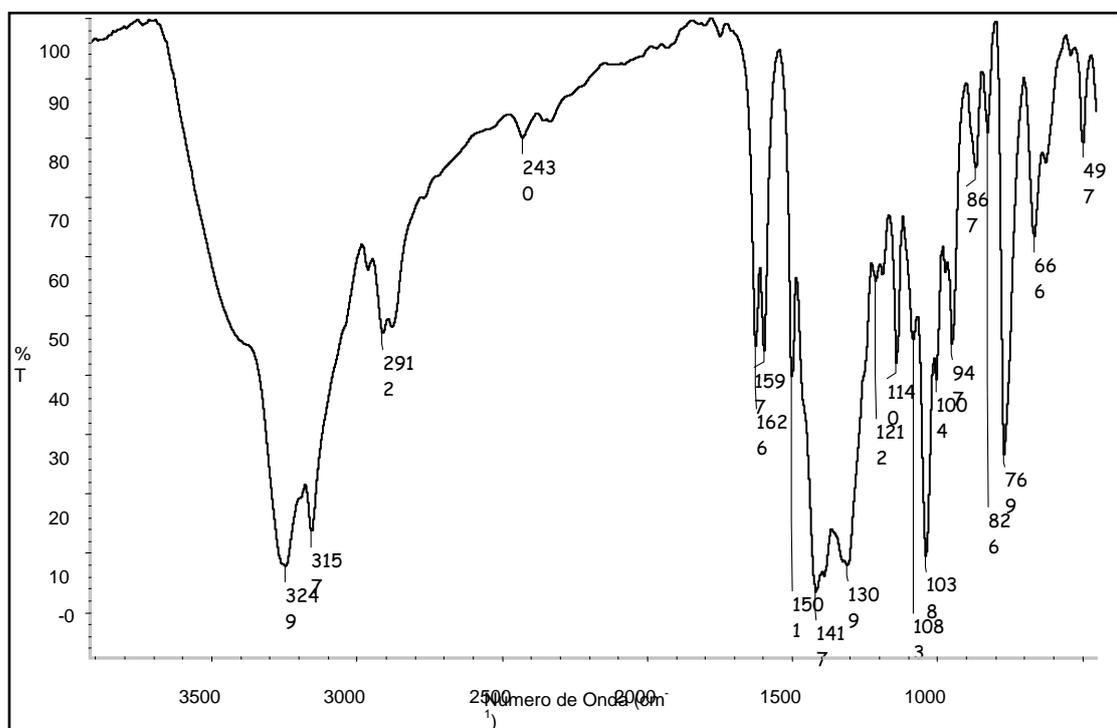


Espectro 34. Espectro IR del complejo $[ZnL7](ClO_4)_2$

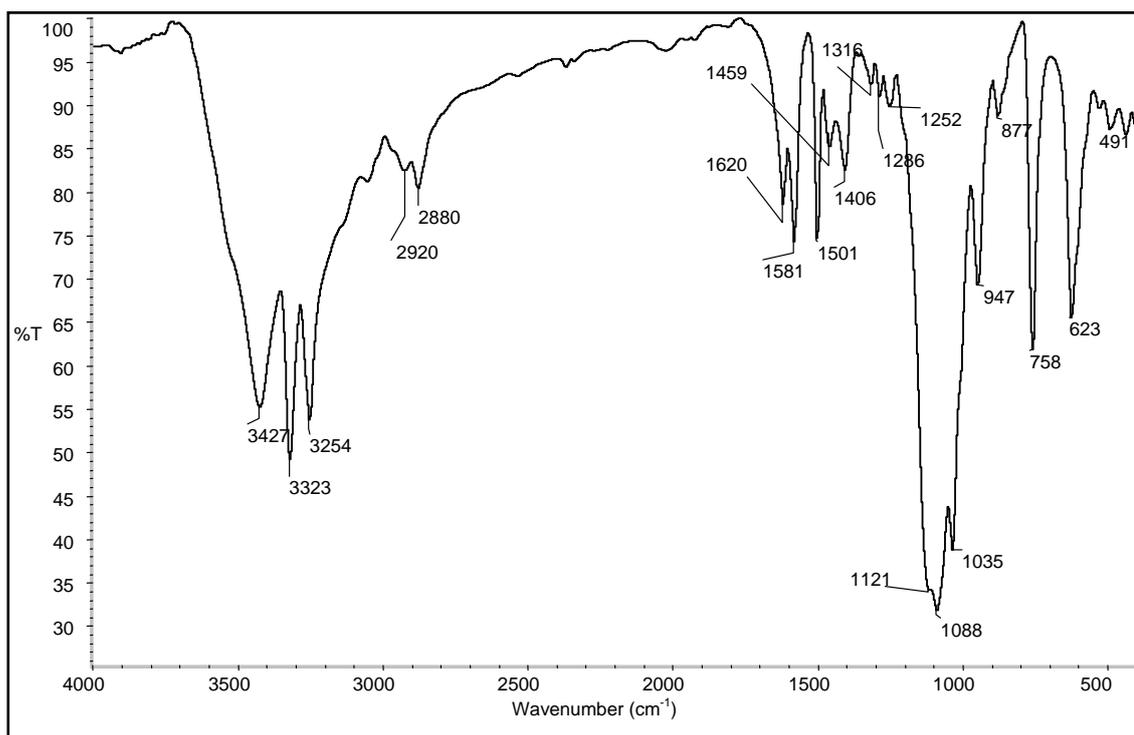
Espectro 35. Espectro IR del complejo $[AgL7]ClO_4$ Espectro 36. Espectro IR del complejo $[CuL9](ClO_4)_2$



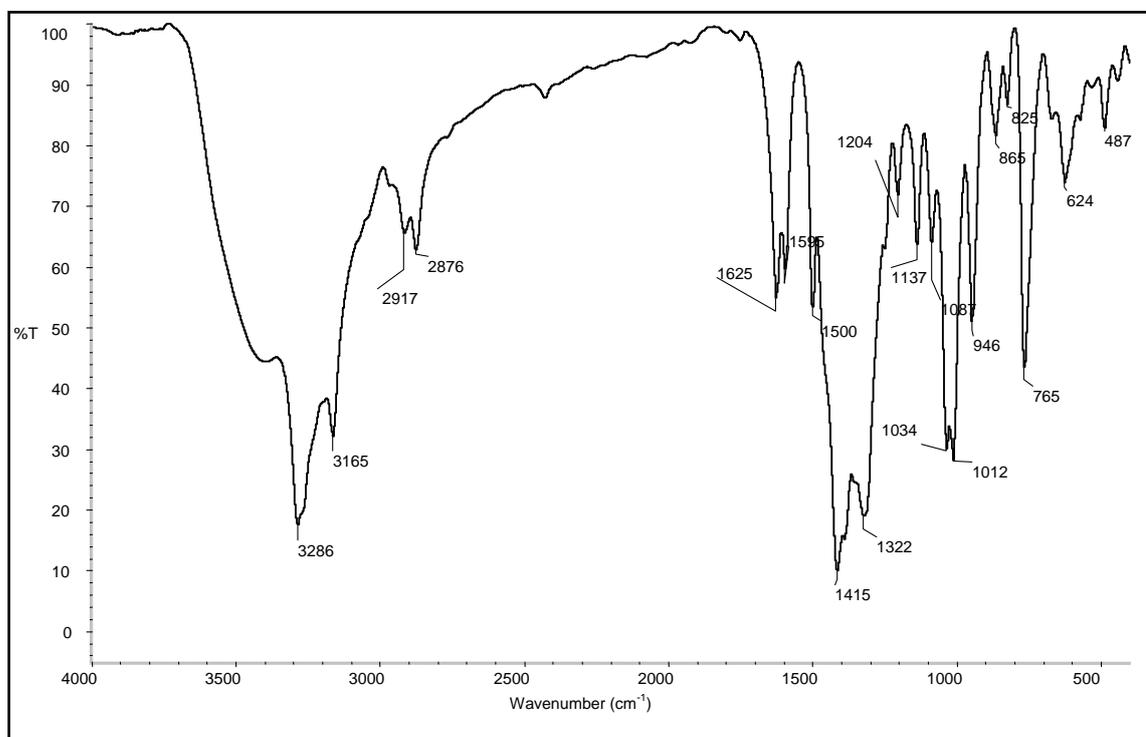
Espectro 37. Espectro IR del complejo [NiL9](NO₃)₂



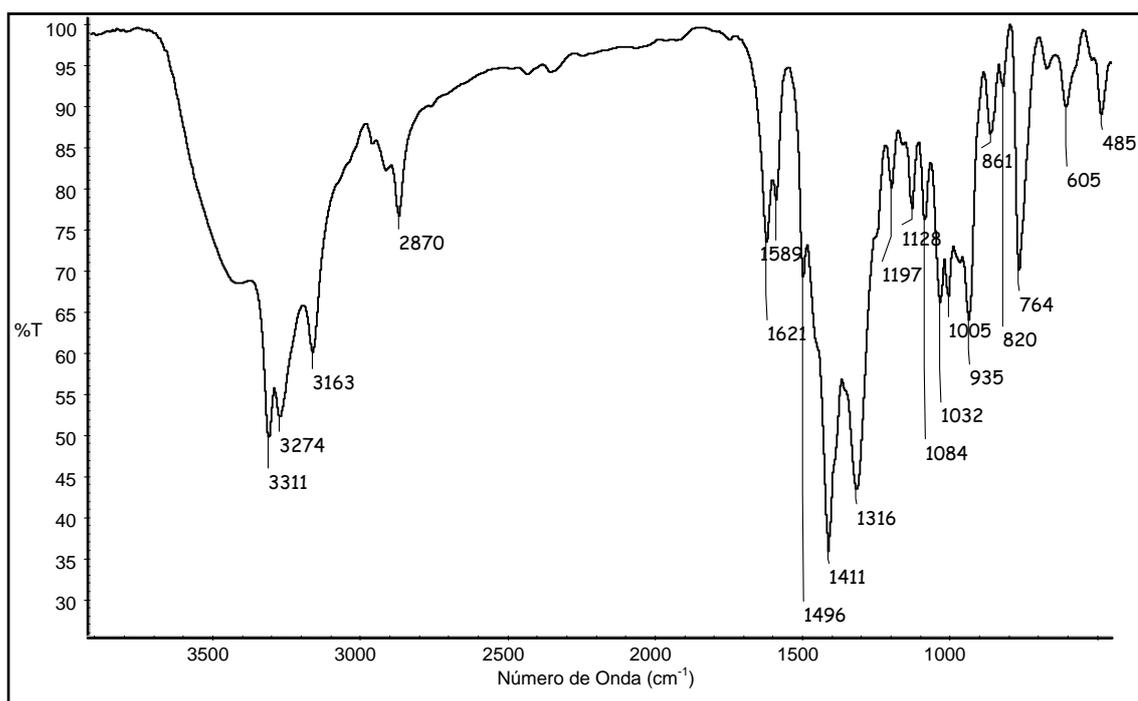
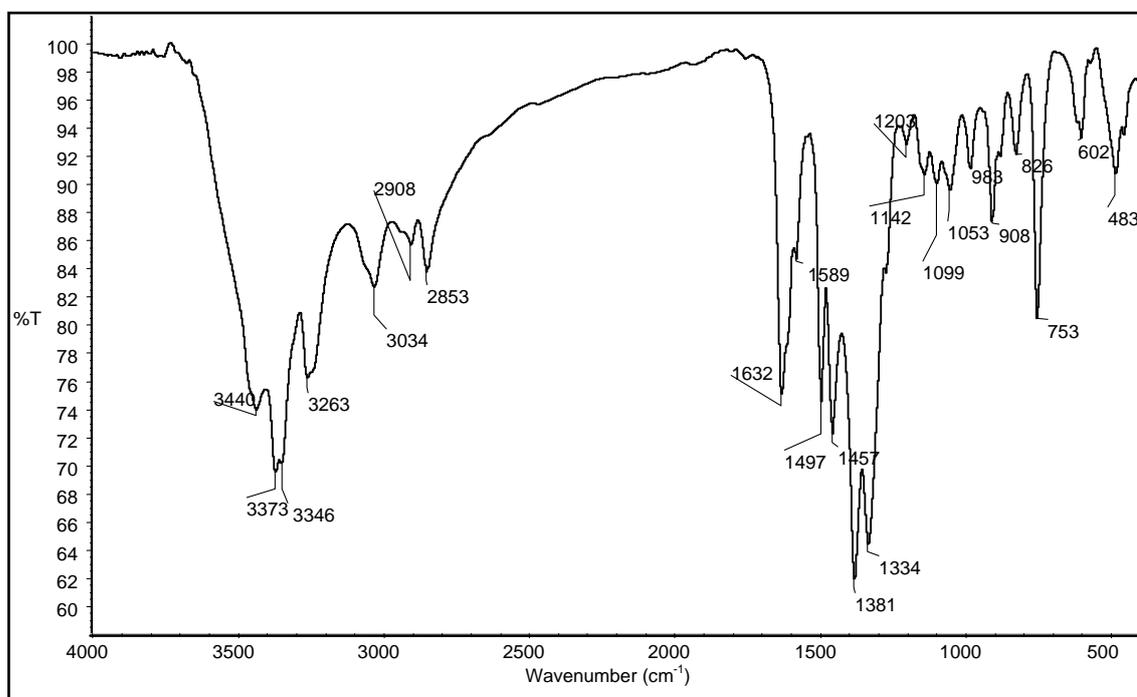
Espectro 38. Espectro IR del complejo [CuL10](NO₃)₂

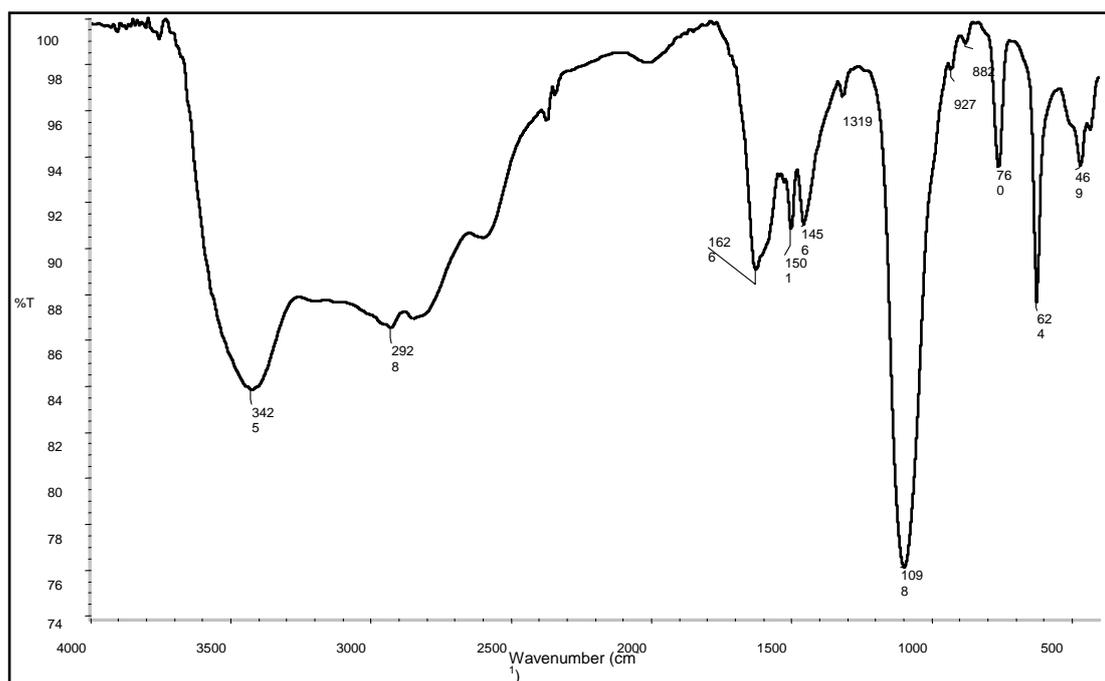


Espectro 39. Espectro IR del complejo $[\text{NiL10}](\text{ClO}_4)_2$

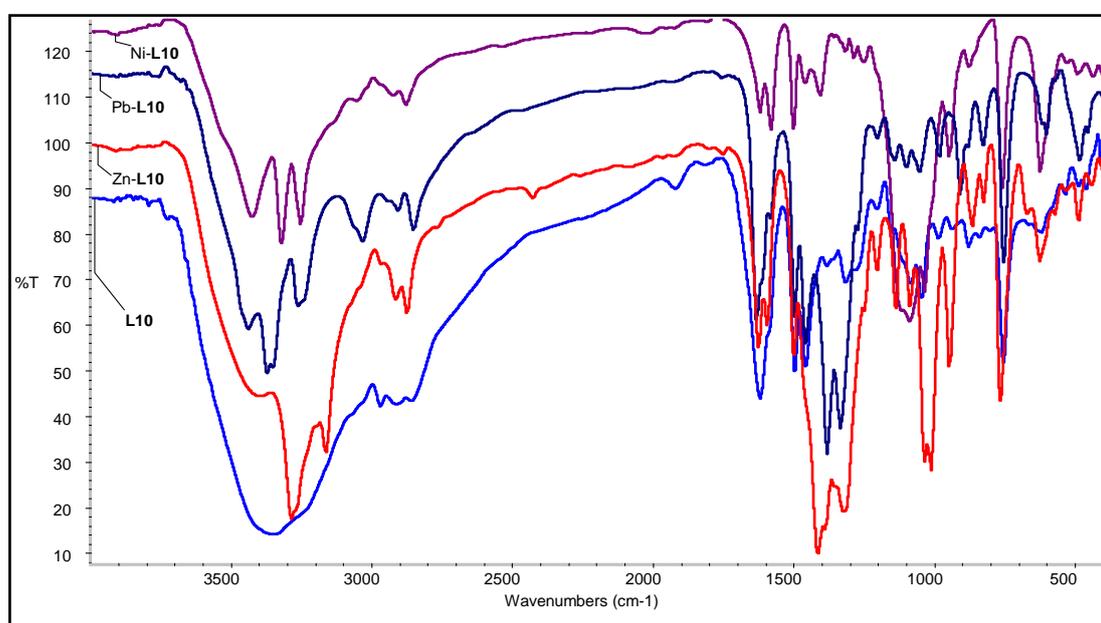


Espectro 40. Espectro IR del complejo $[\text{ZnL10}](\text{NO}_3)_2$

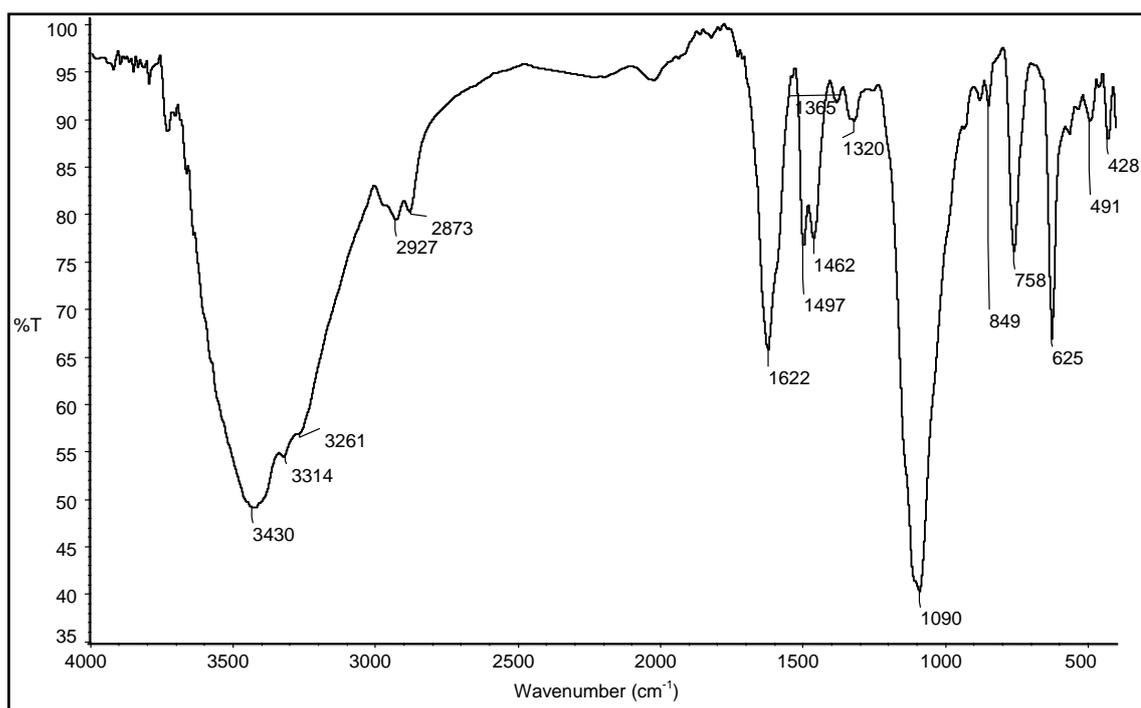
**Espectro 41.** Espectro IR del complejo $[CdL10](NO_3)_2$ **Espectro 42.** Espectro IR del complejo $[PbL10](NO_3)_2$



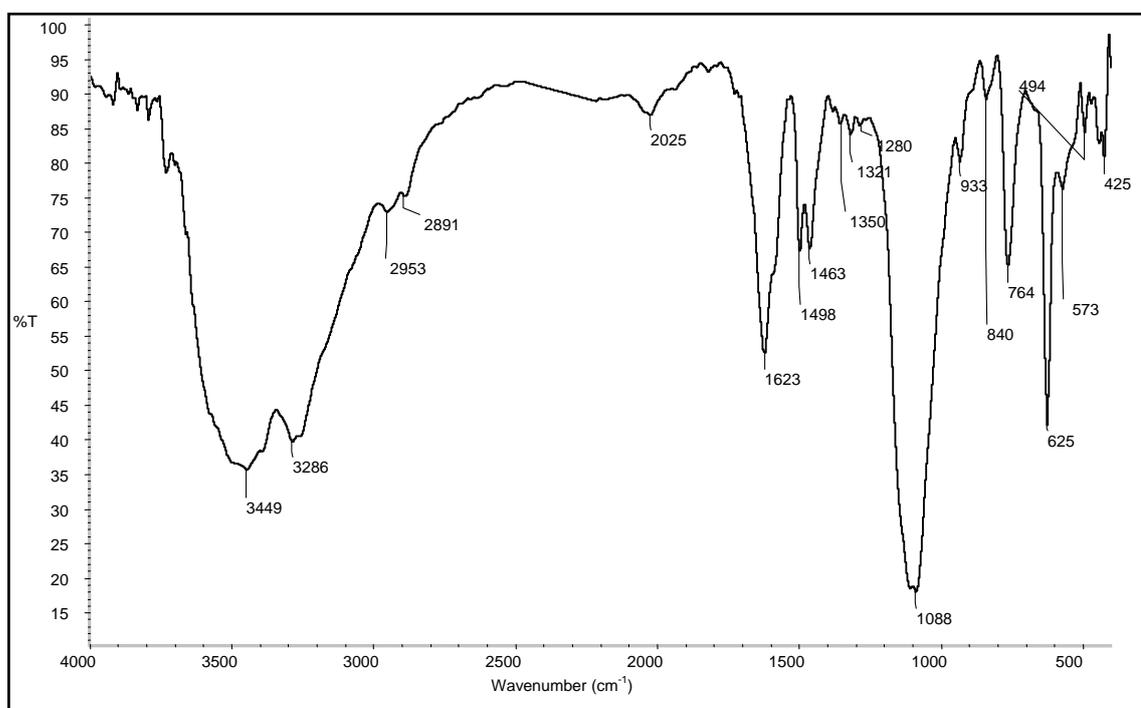
Espectro 43. Espectro IR del complejo $[AgL10]ClO_4$



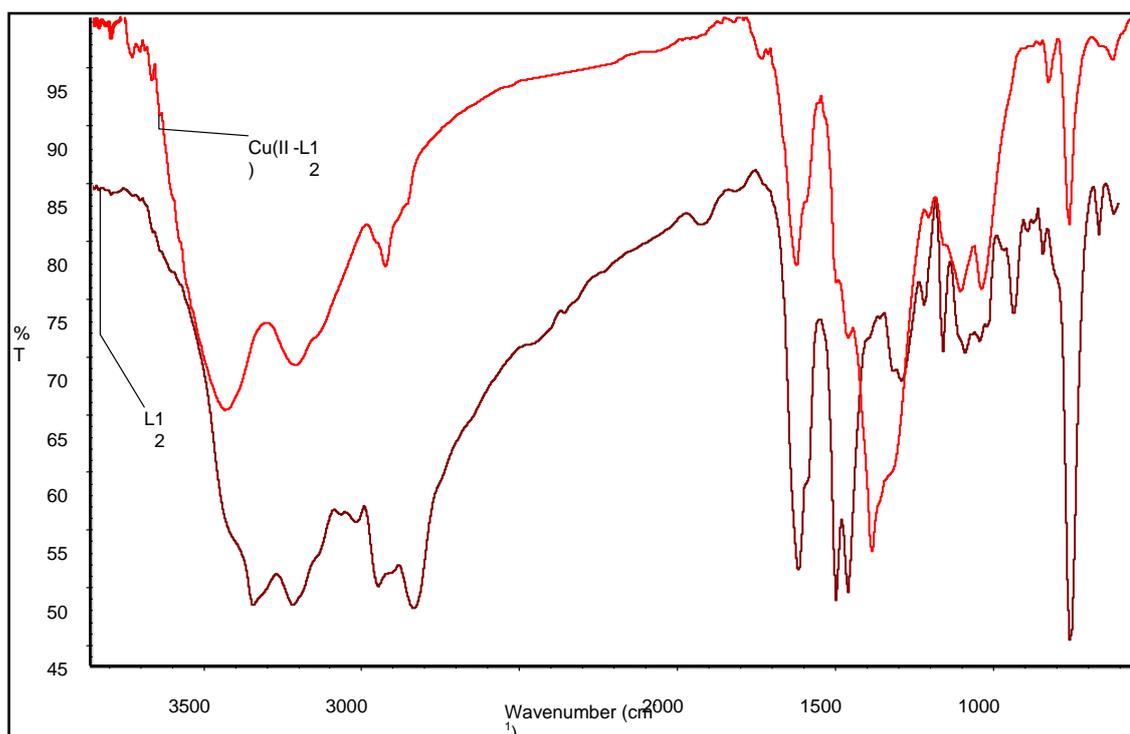
Espectro 44. Espectro IR de $L10$ y los complejos con $Ni(II)$, $Zn(II)$ y $Pb(II)$



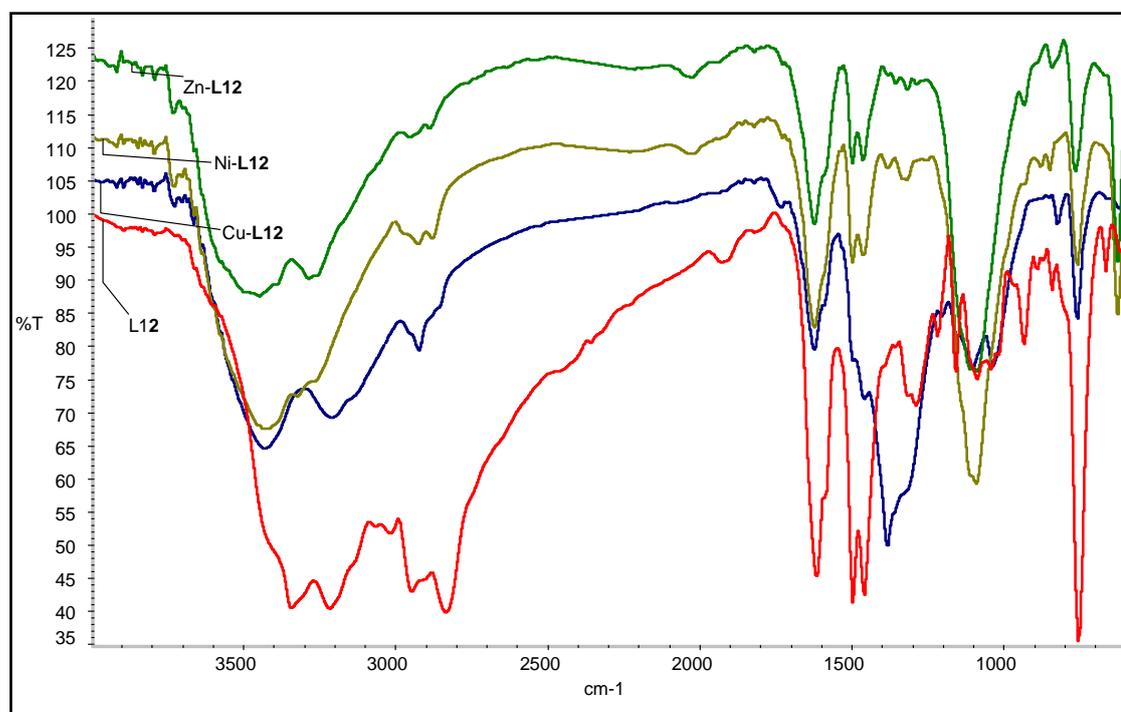
Espectro 45. Espectro IR del complejo $[\text{NiL12}](\text{ClO}_4)_2$



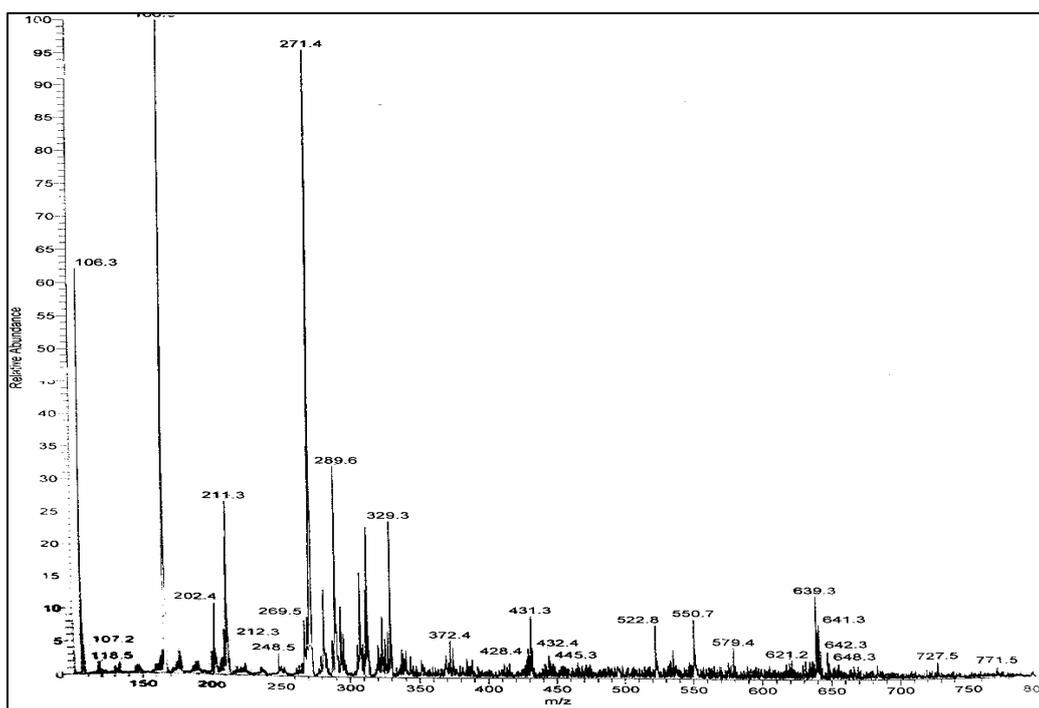
Espectro 46. Espectro IR del complejo $[\text{ZnL12}](\text{ClO}_4)_2$



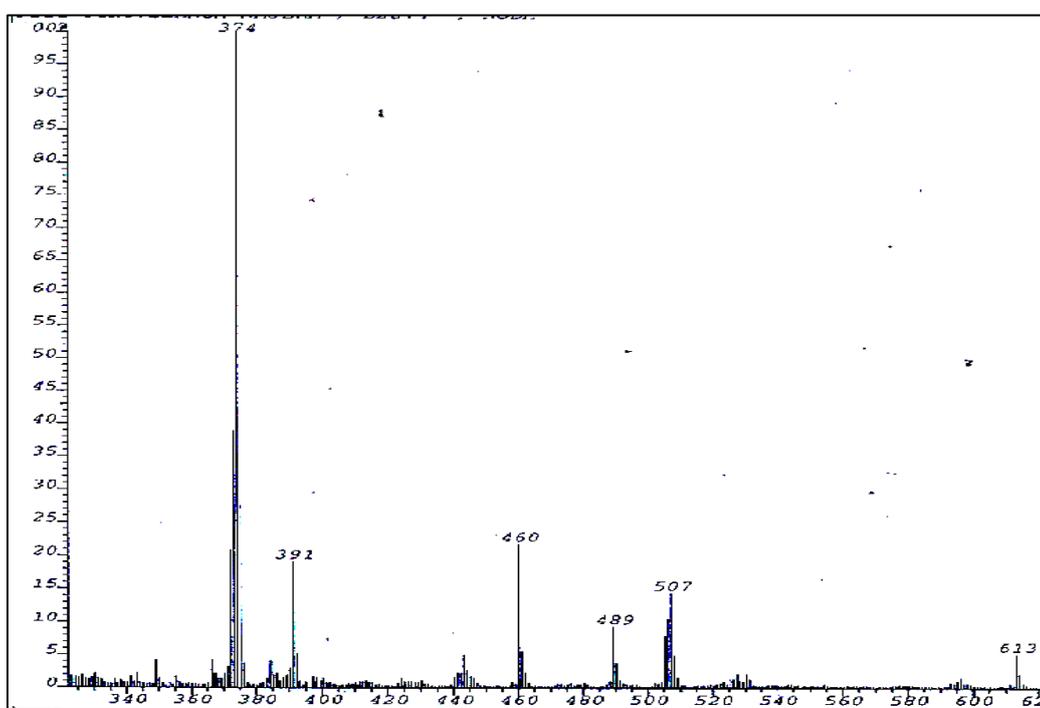
Espectro 47. Espectro IR de L12 y el complejo [CuL12](NO₃)₂



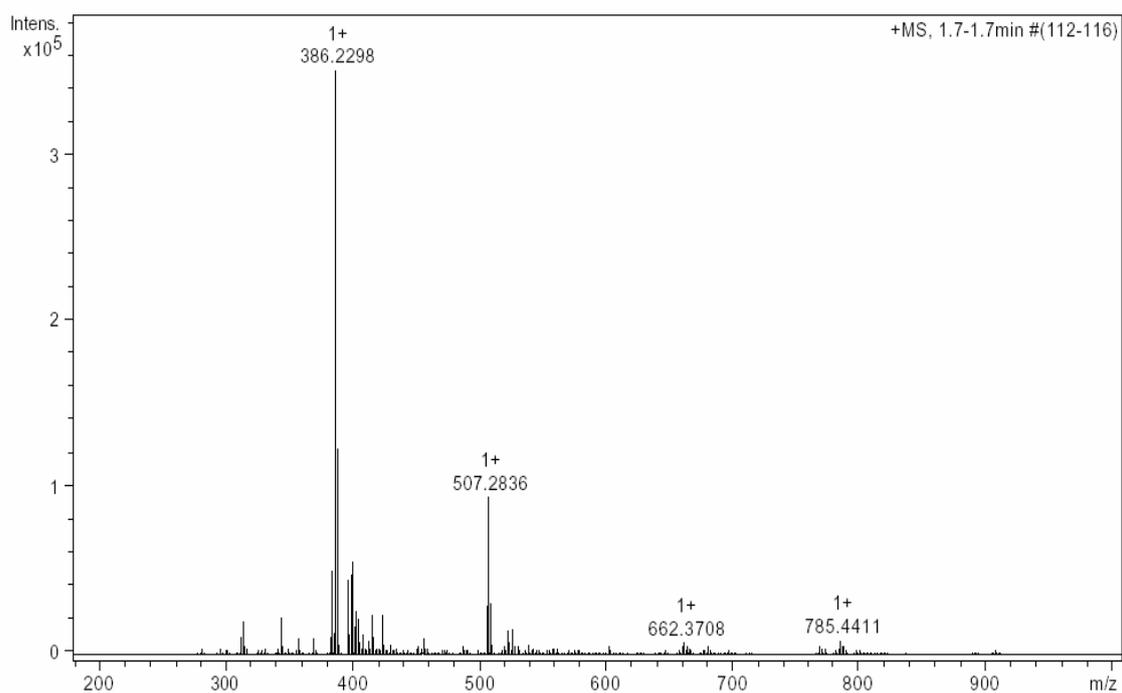
Espectro 48. Espectro IR de L12 y los complejos con Cu(II), Ni(II) y Zn(II)



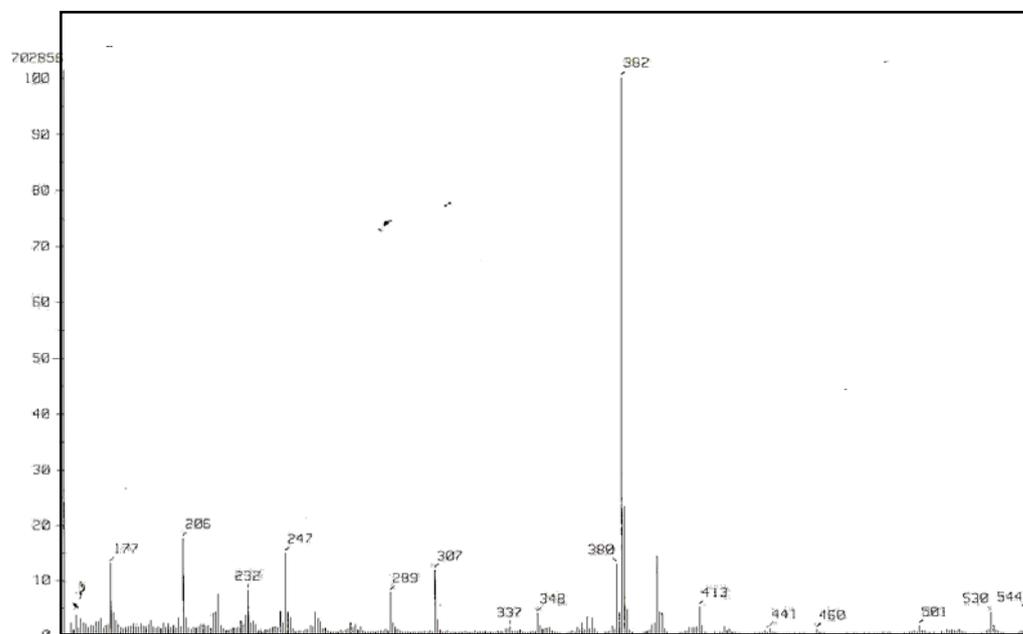
Espectro 49. Espectro de masas FAB⁺ del ligando L5



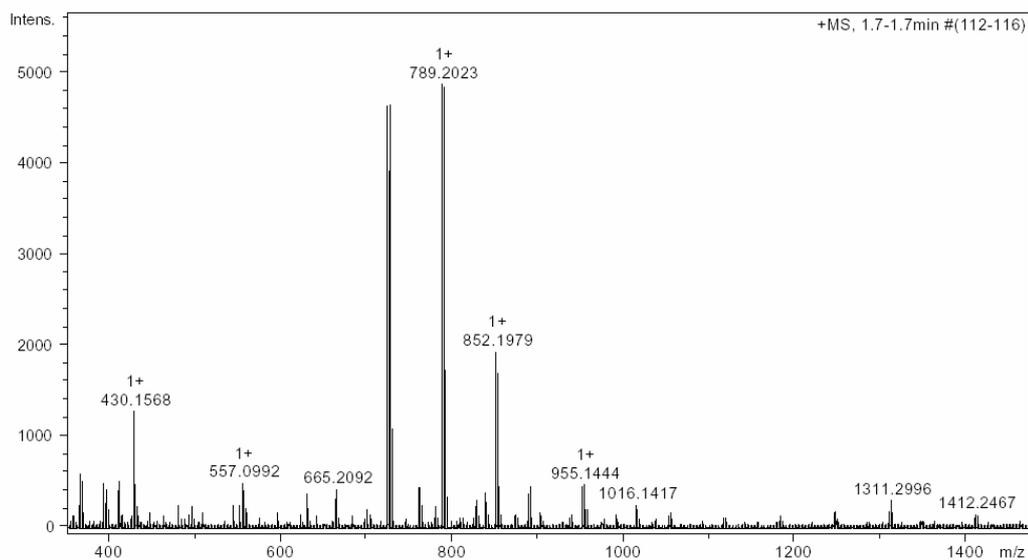
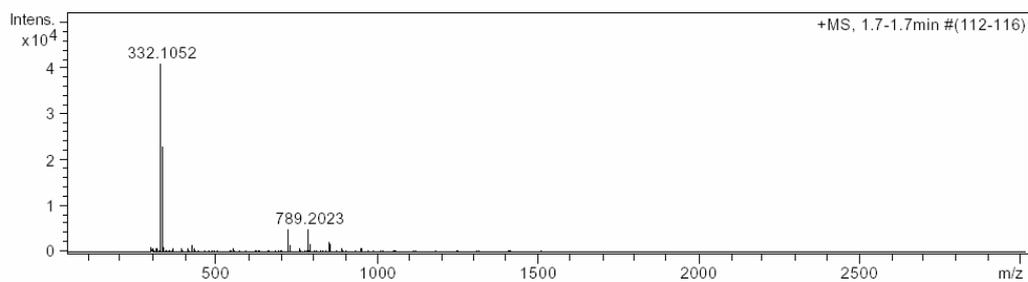
Espectro 50. Espectro de masas FAB⁺ realizado al ligando L7



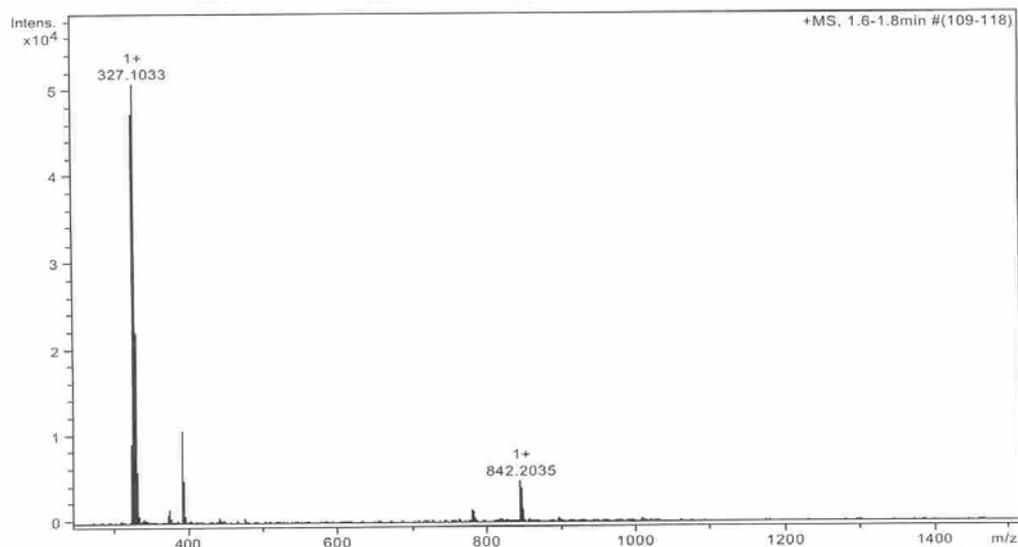
Espectro 51. Espectro de masas ESI-TOF del ligando L9



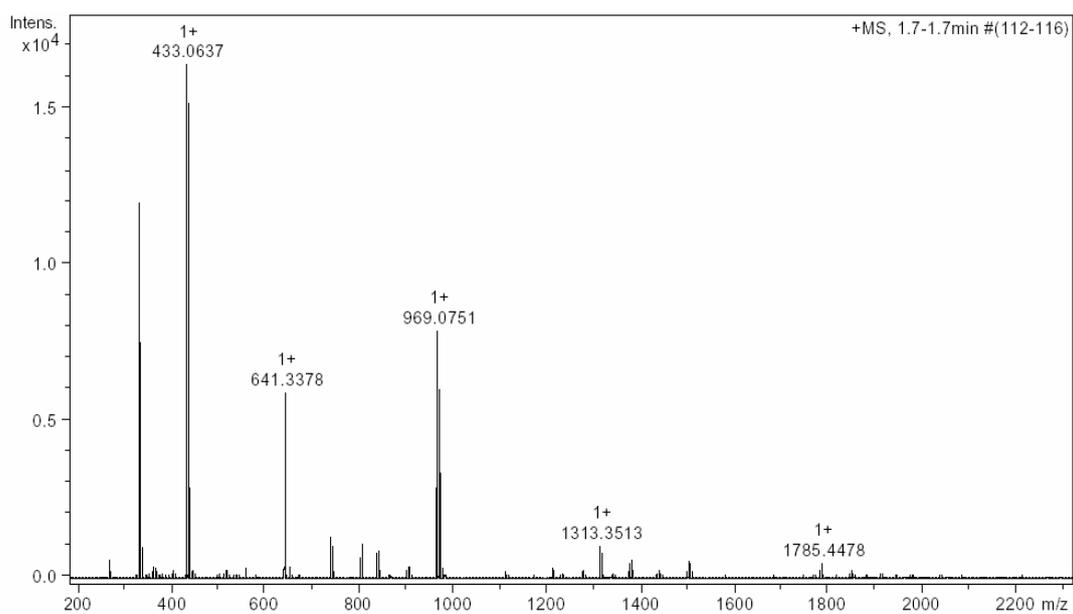
Espectro 52. Espectro de masas FAB⁺ del ligando L12



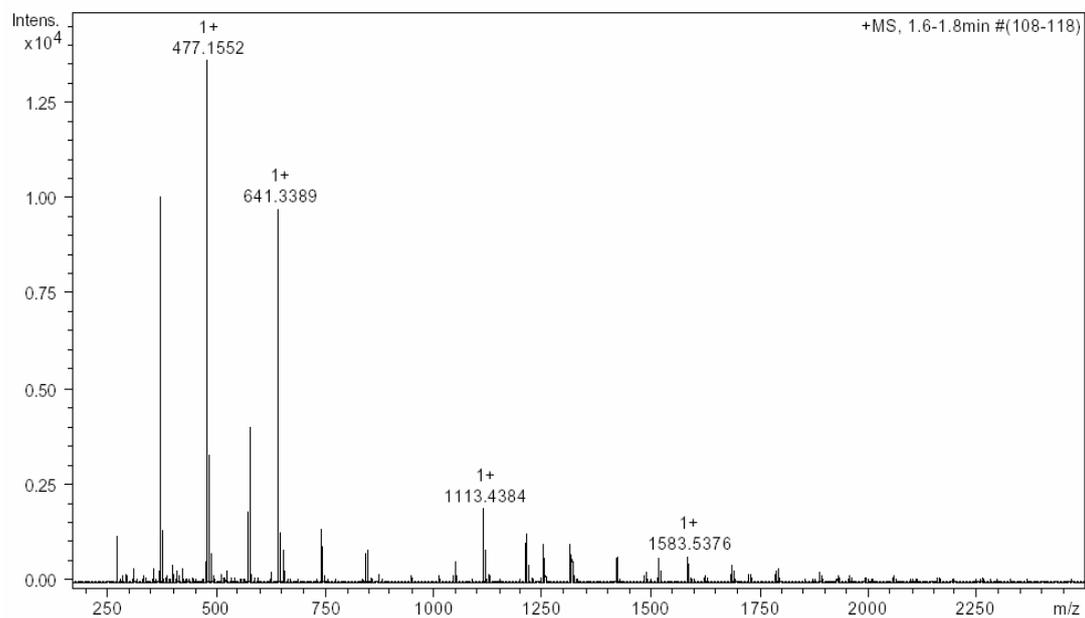
Espectro 53. Espectro de masas ESI-TOF del complejo $[\text{CuL5}](\text{NO}_3)_2$



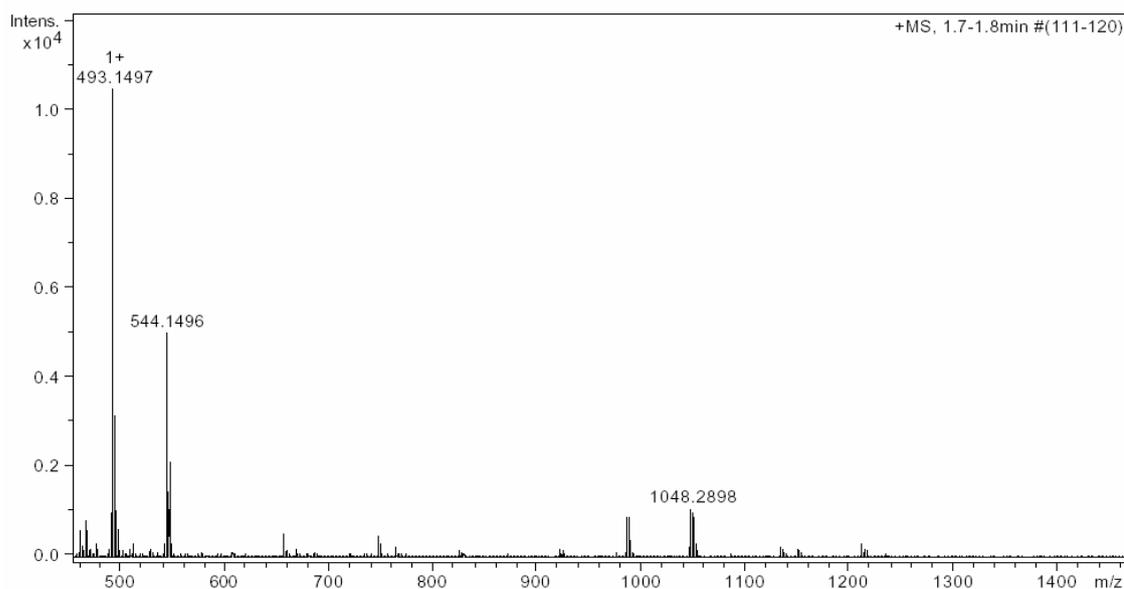
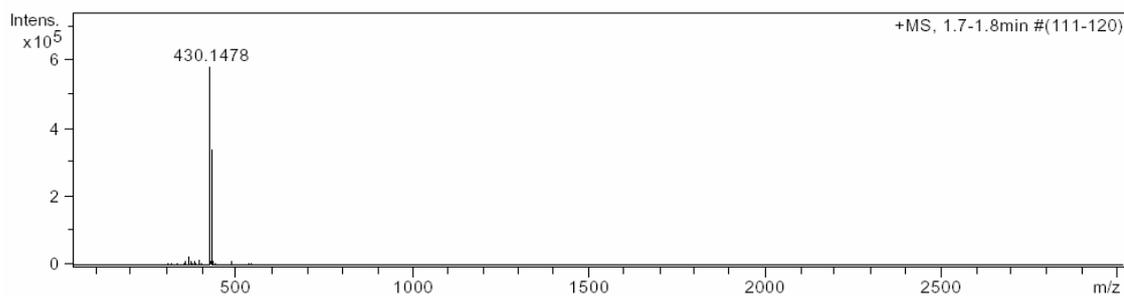
Espectro 54. Espectro de masas ESI-TOF del complejo $[\text{NiL5}](\text{NO}_3)_2$



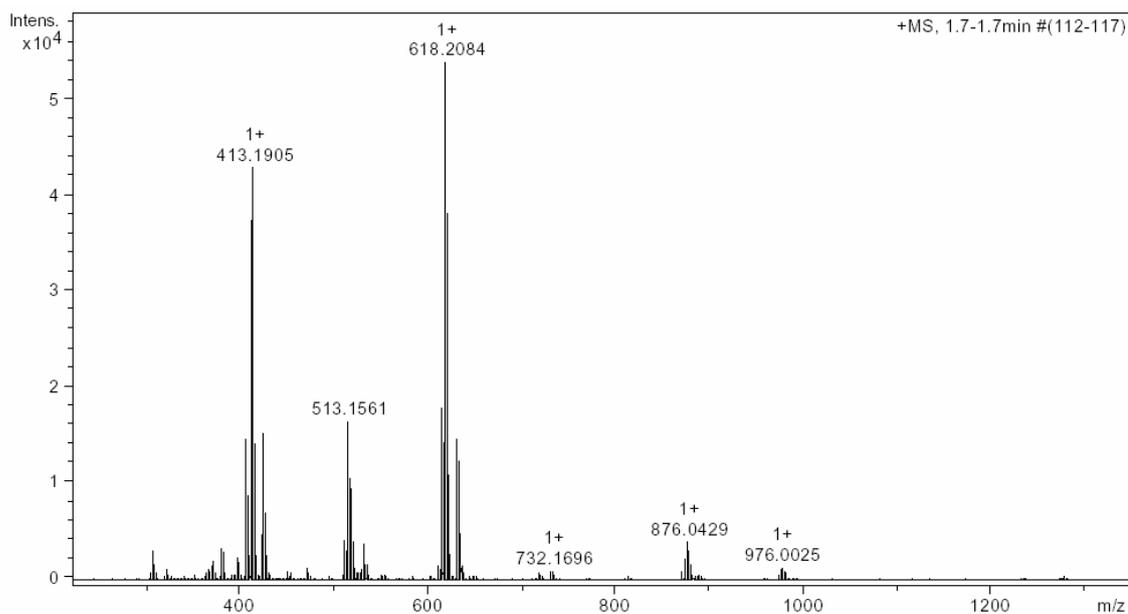
Espectro 55. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [ZnL5](ClO₄)₂



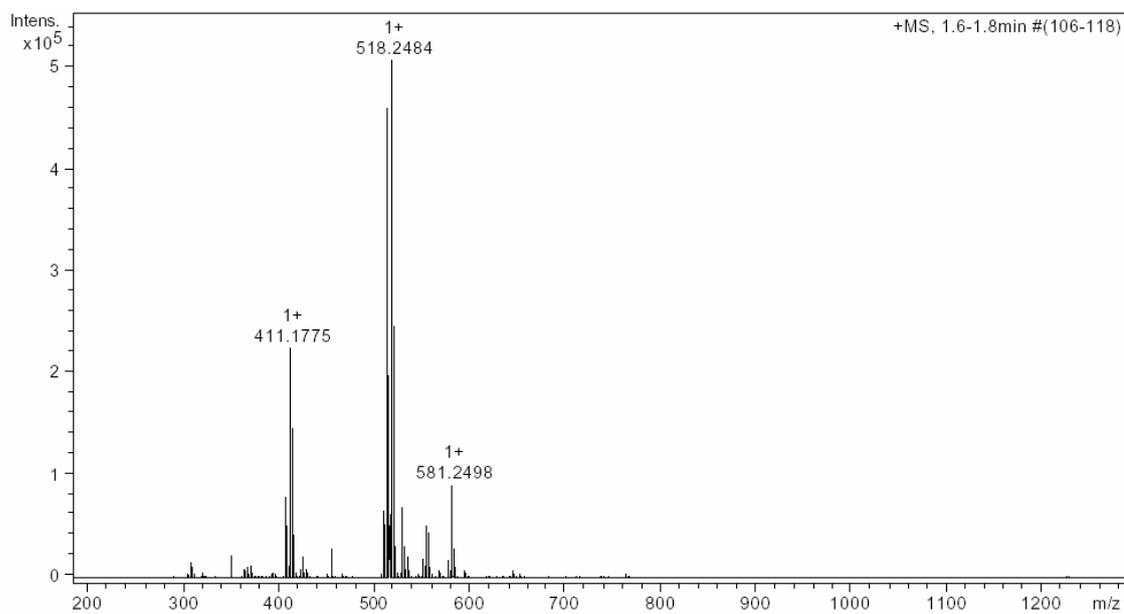
Espectro 56. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [Pb(L5)₂](ClO₄)₂



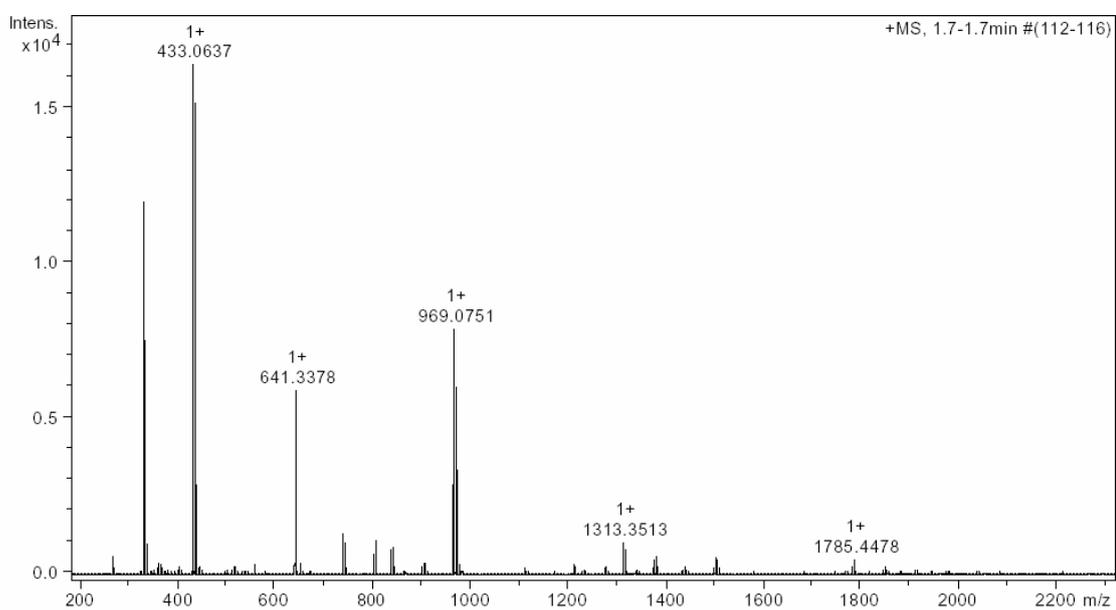
Espectro 57. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [NiL7](NO₃)₂



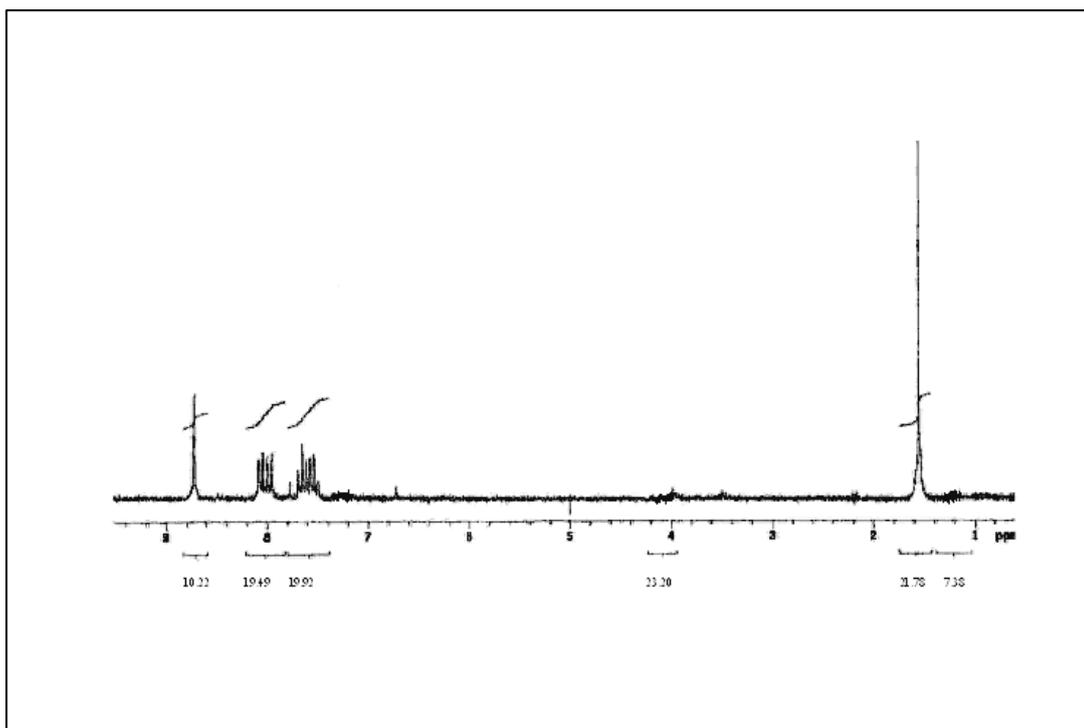
Espectro 58. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [NiL12](ClO₄)₂



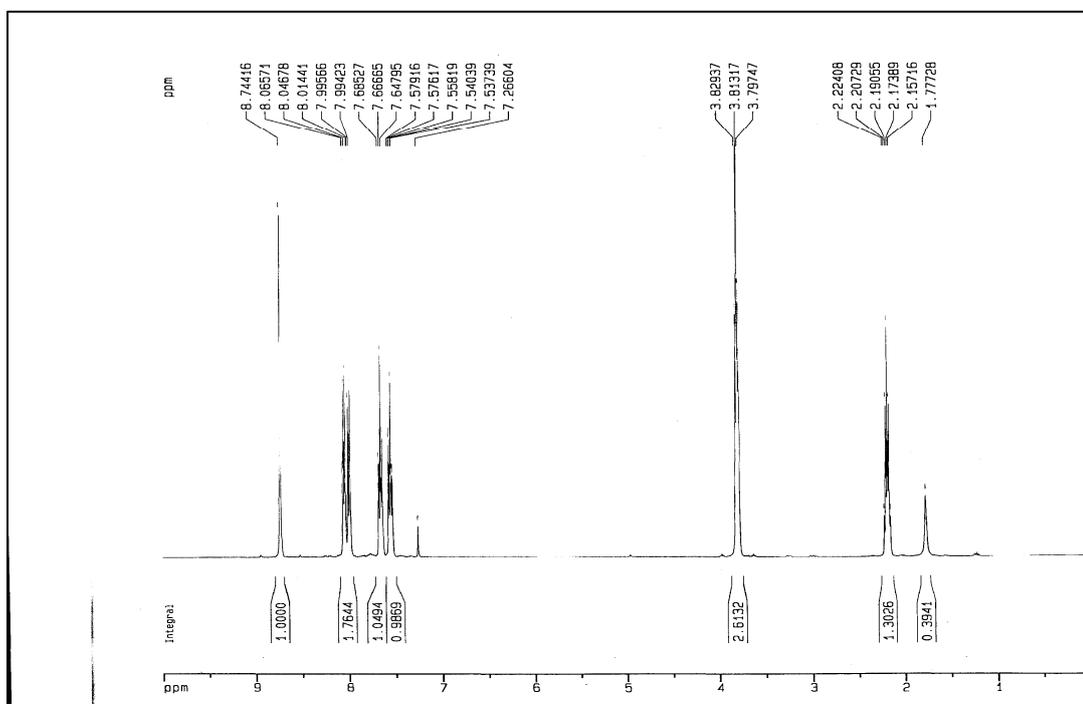
Espectro 59. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [CuL12](NO₃)₂



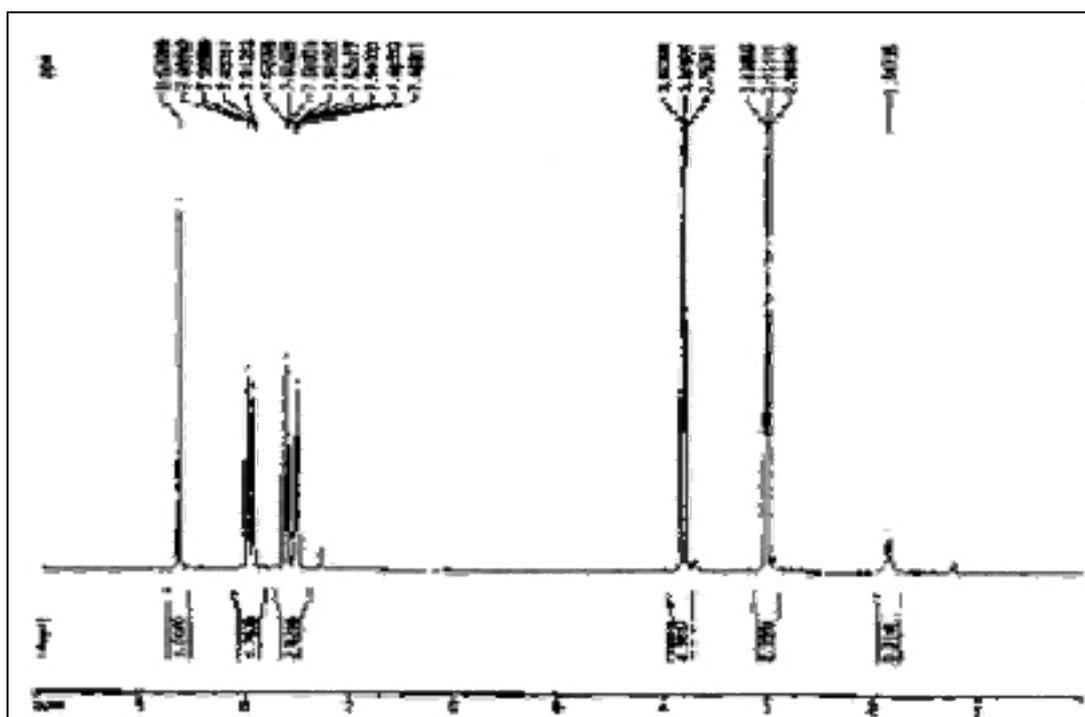
Espectro 60. Espectro de masas ESI-TOF del complejo [ZnL12](ClO₄)₂



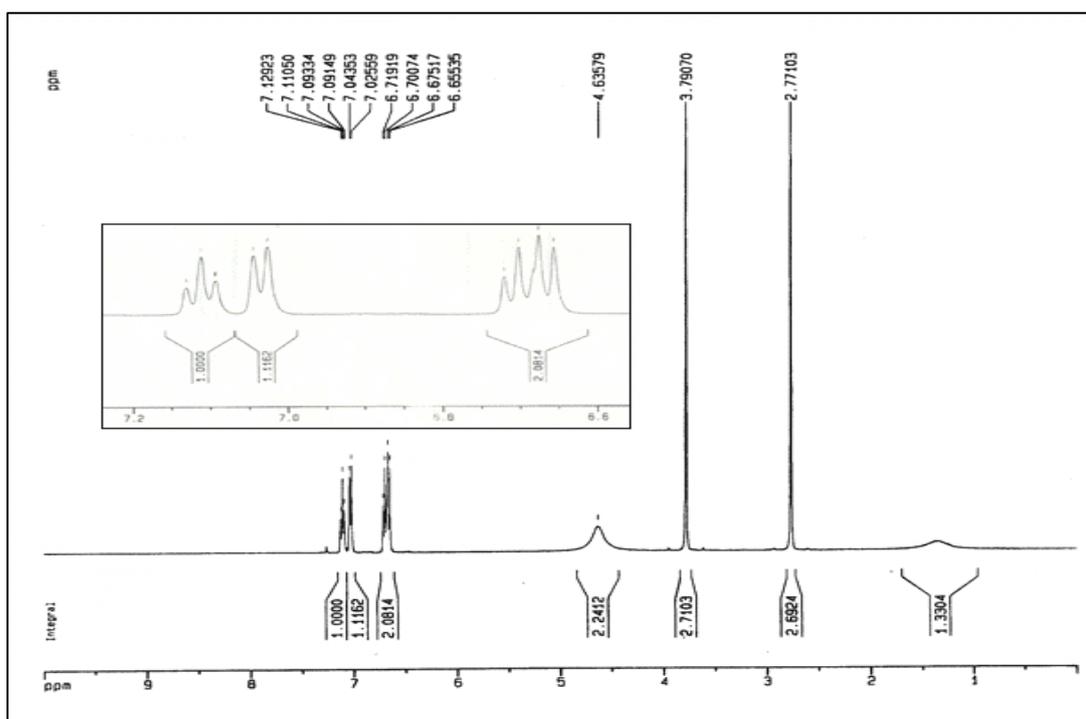
Espectro 61. Espectro de ¹H RMN del Ligando L1



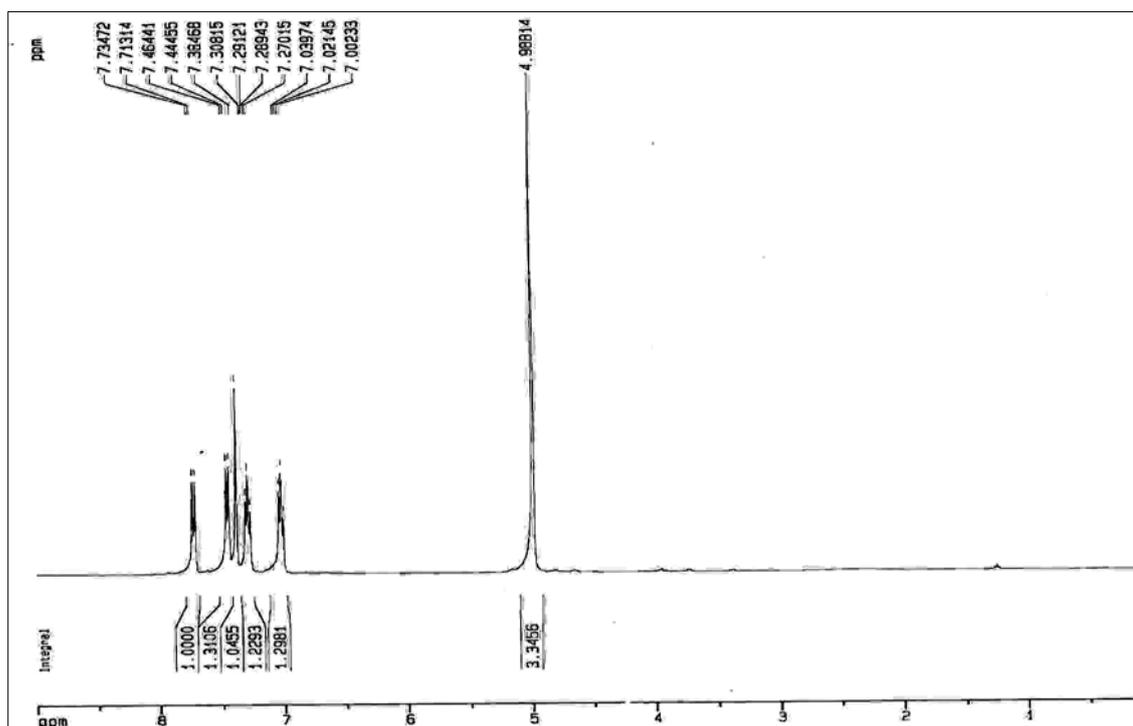
Espectro 62. Espectro ¹H RMN del Ligando L2



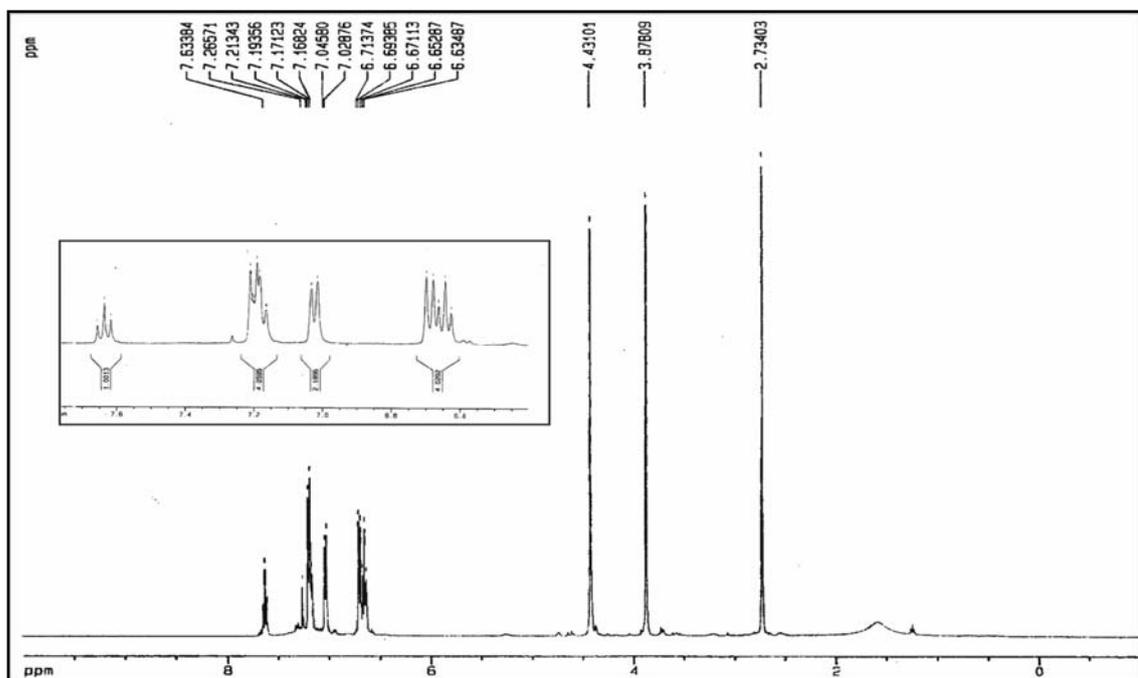
Espectro 63. Espectro ^1H RMN del Ligando L4



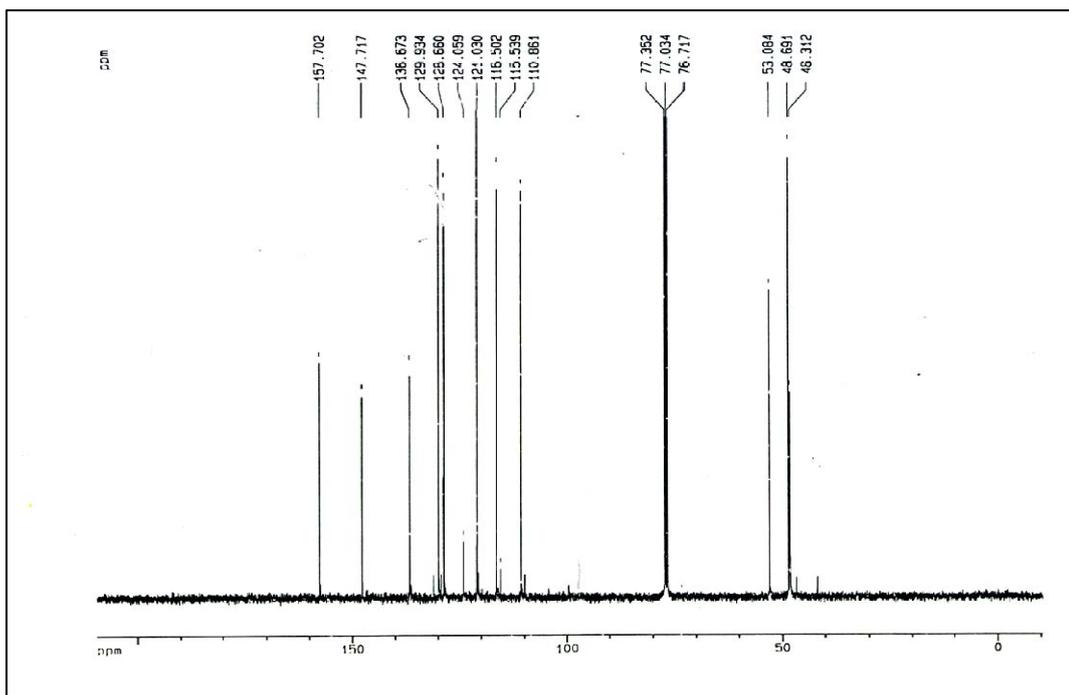
Espectro 64. Espectro ^1H RMN del ligando L5



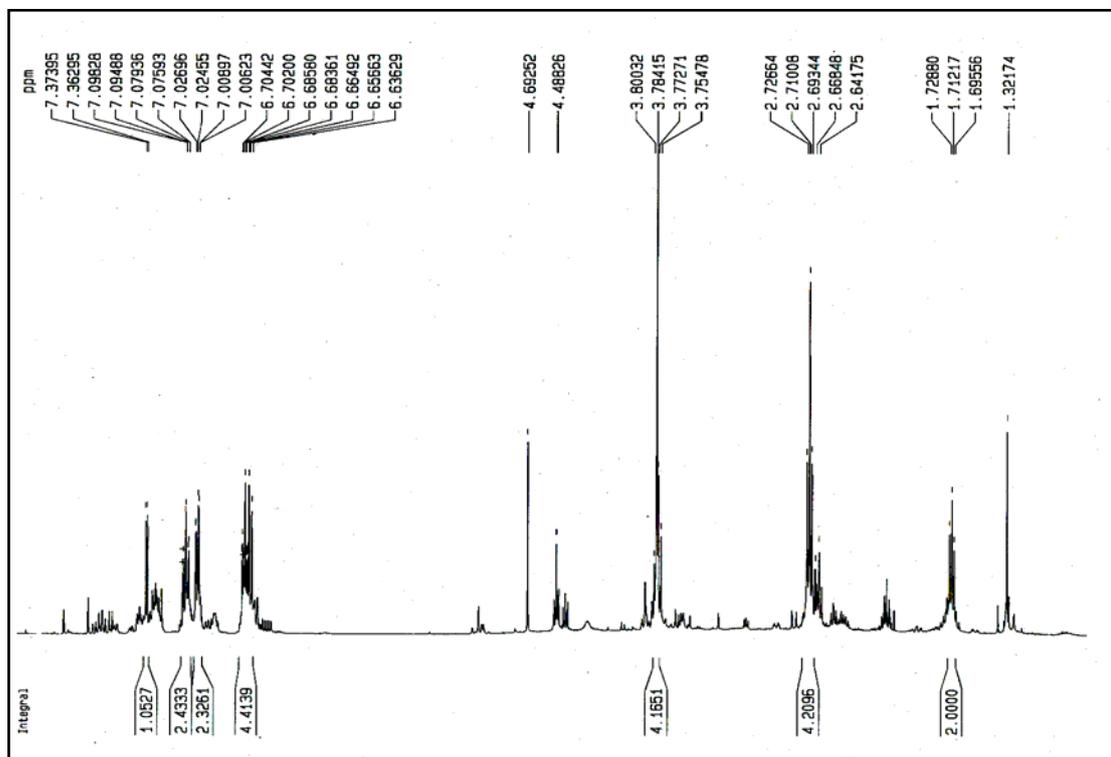
Espectro 65. Espectro ^1H RMN del ligando L6



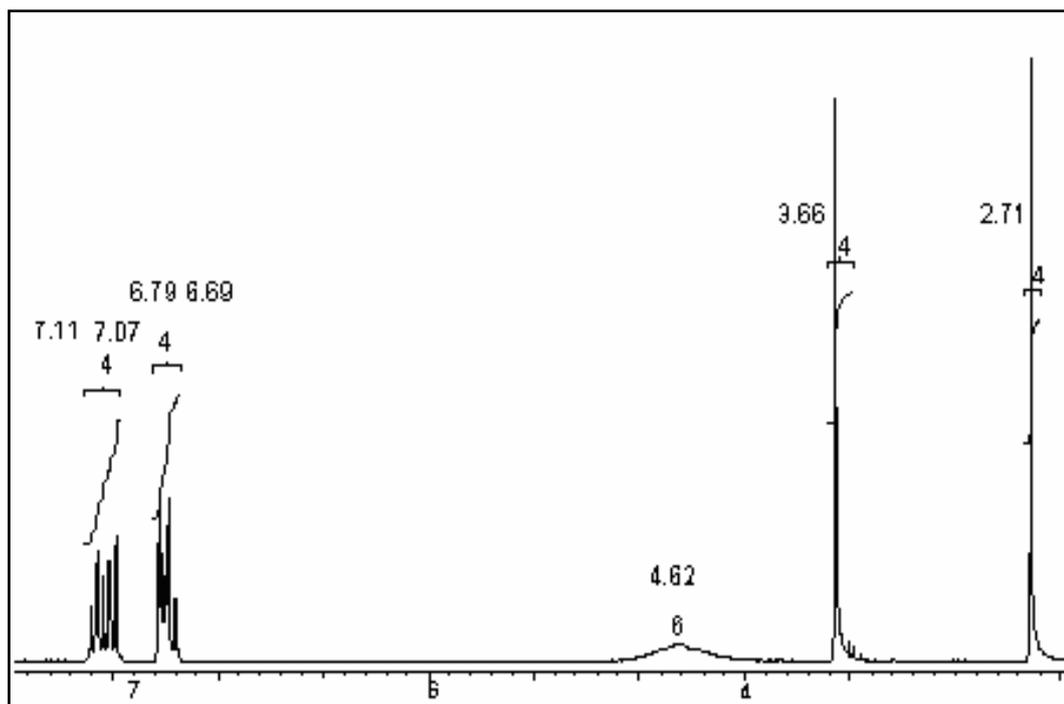
Espectro 66. Espectro ^1H RMN del ligando L7



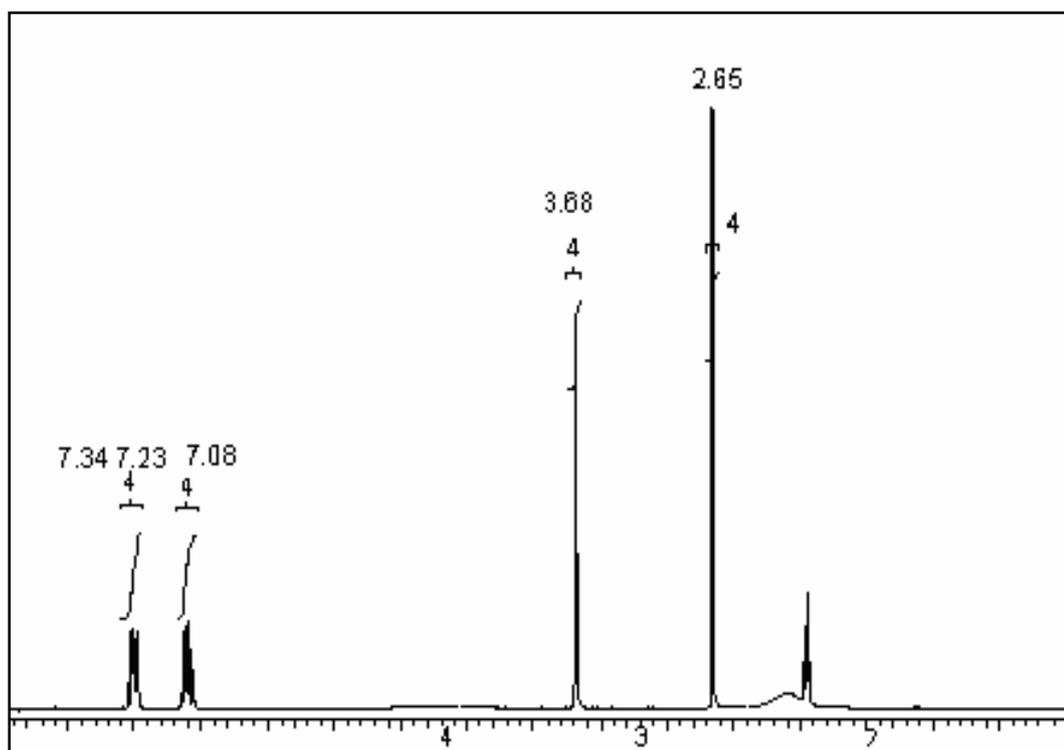
Espectro 67. Espectro ^{13}C RMN del ligando L7



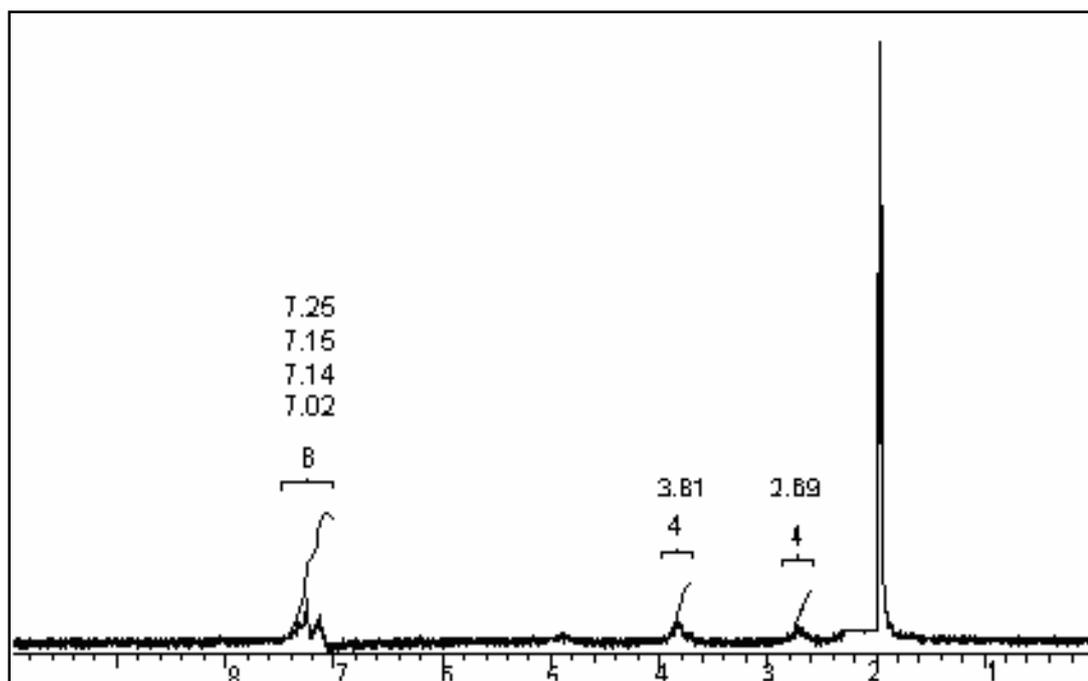
Espectro 68. Espectro ^1H RMN del ligando L8



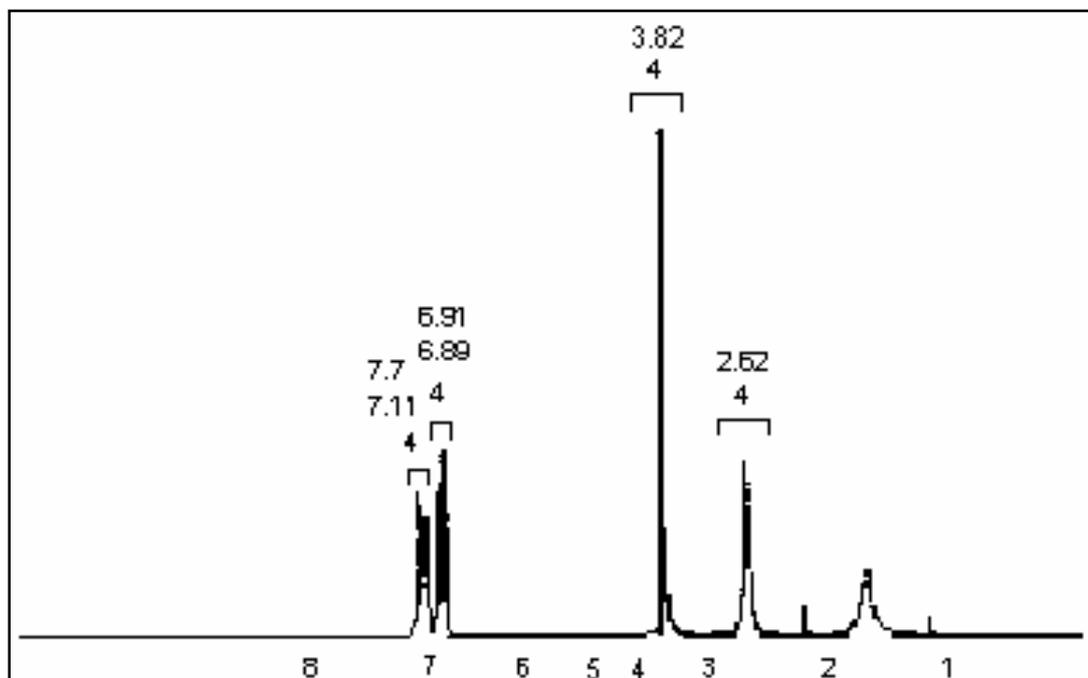
Espectro 69. Espectro ¹H RMN del complejo [AgL5]ClO₄



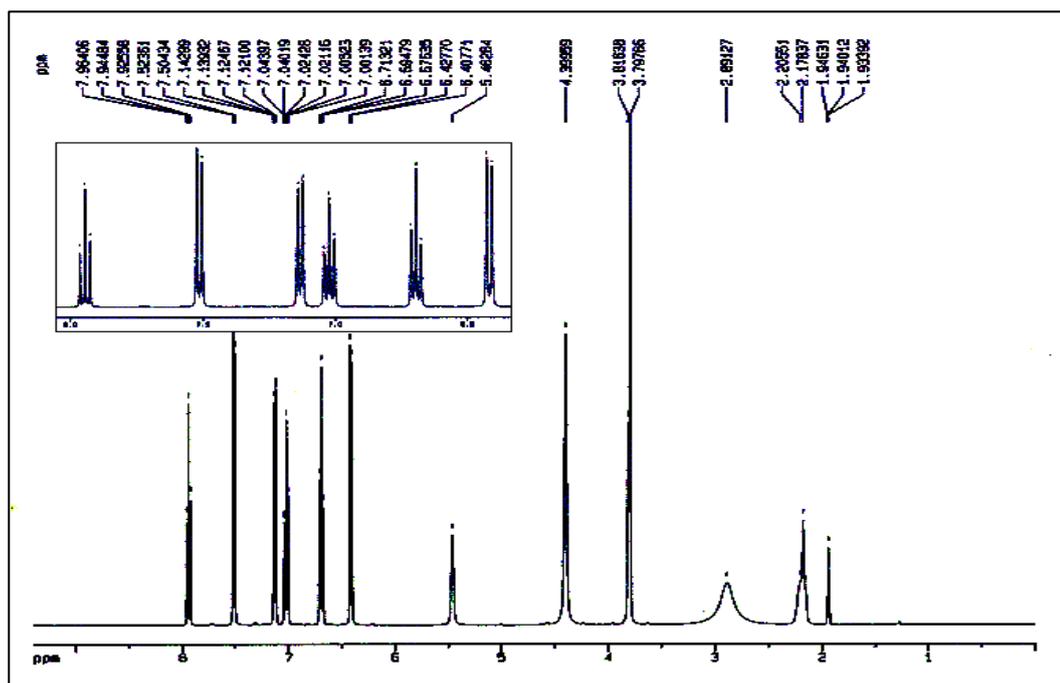
Espectro 70. Espectro ¹H RMN del complejo [PbL5](NO₃)₂



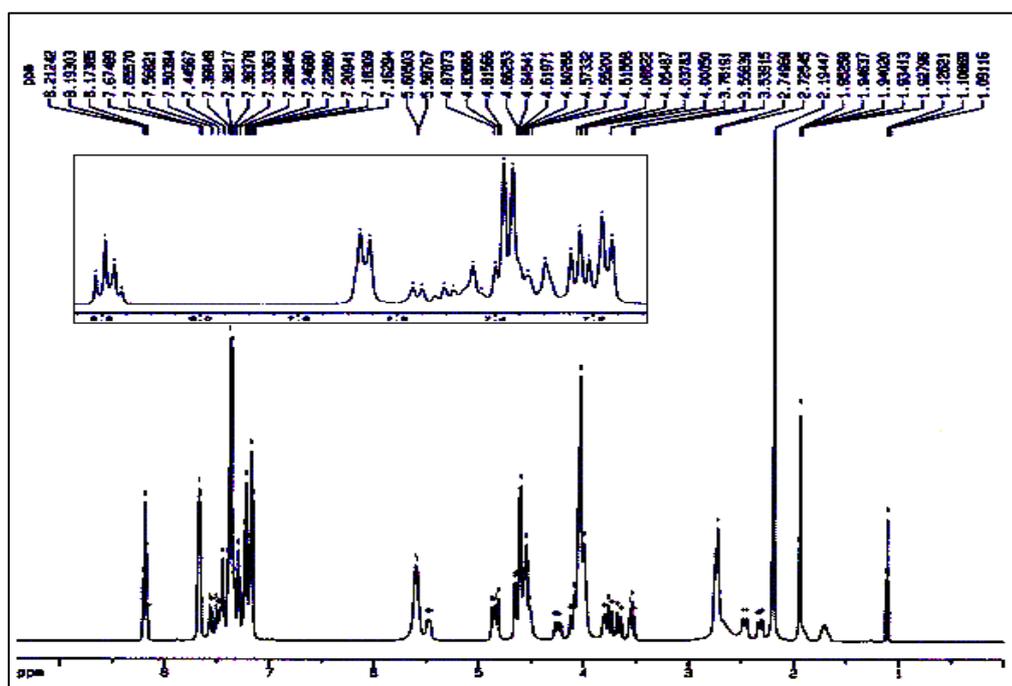
Espectro 71. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{ZnL5}](\text{ClO}_4)_2$



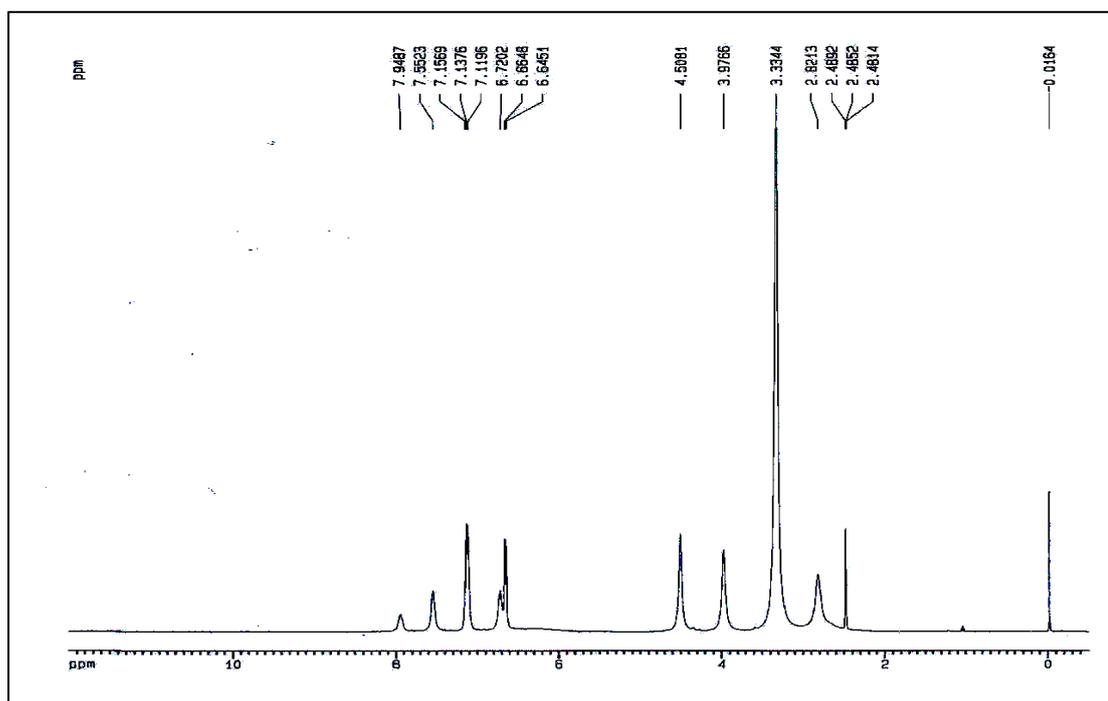
Espectro 72. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{CdL5}](\text{NO}_3)_2$



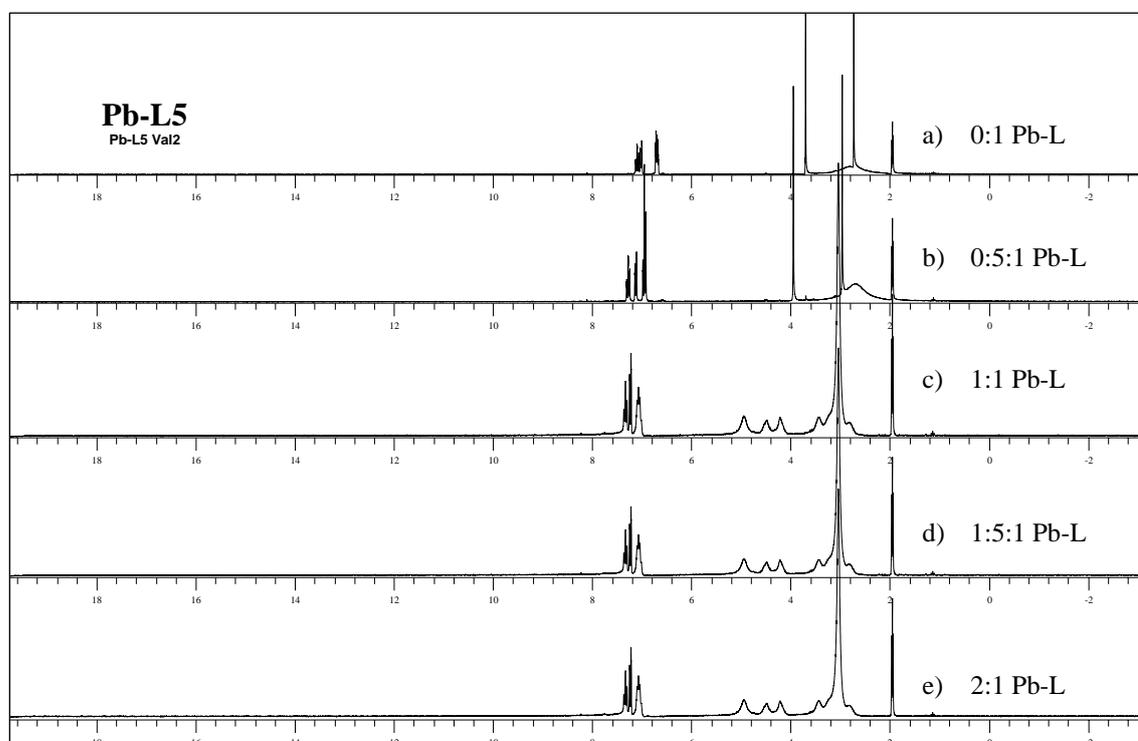
Espectro 73. Espectro 1H RMN del complejo $[AgL7]ClO_4$



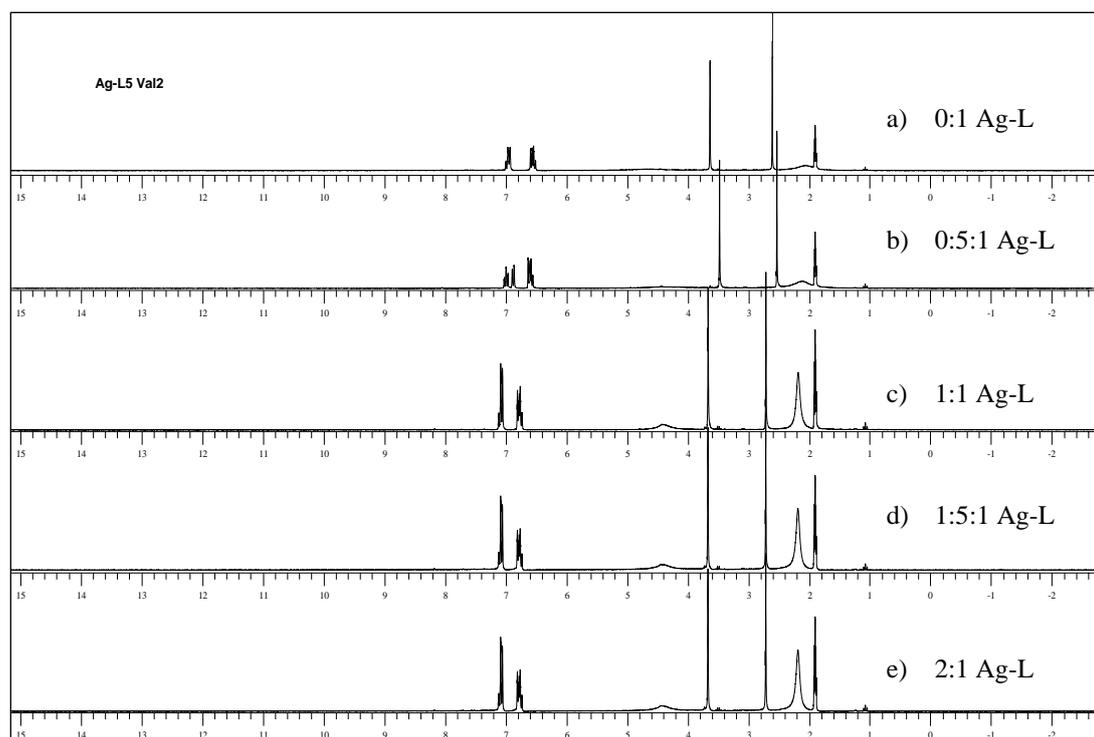
Espectro 74. Espectro 1H RMN del complejo $[ZnL7](ClO_4)_2$



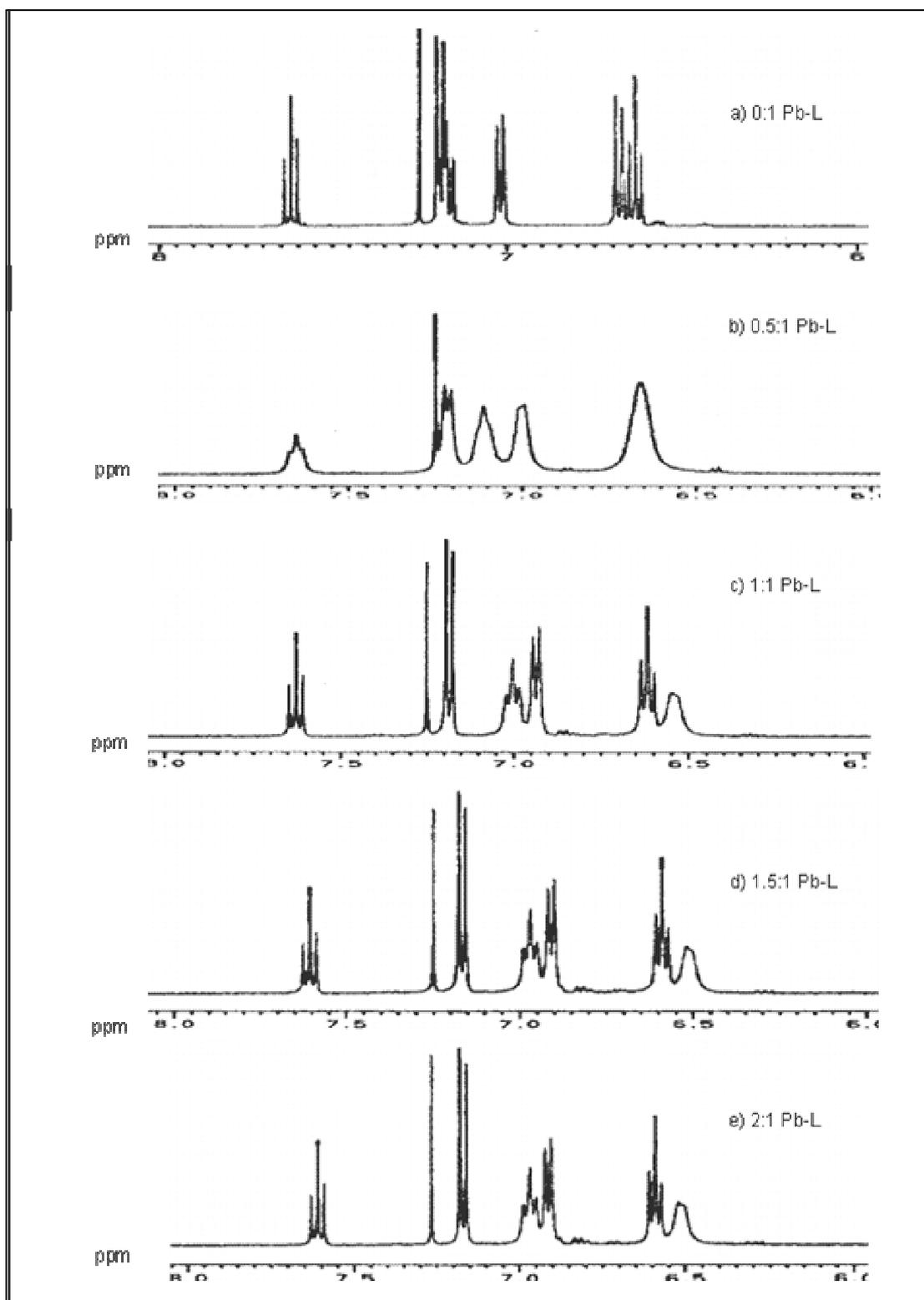
Espectro 75. Espectro ^1H RMN del complejo $[\text{PbL7}](\text{NO}_3)_2$



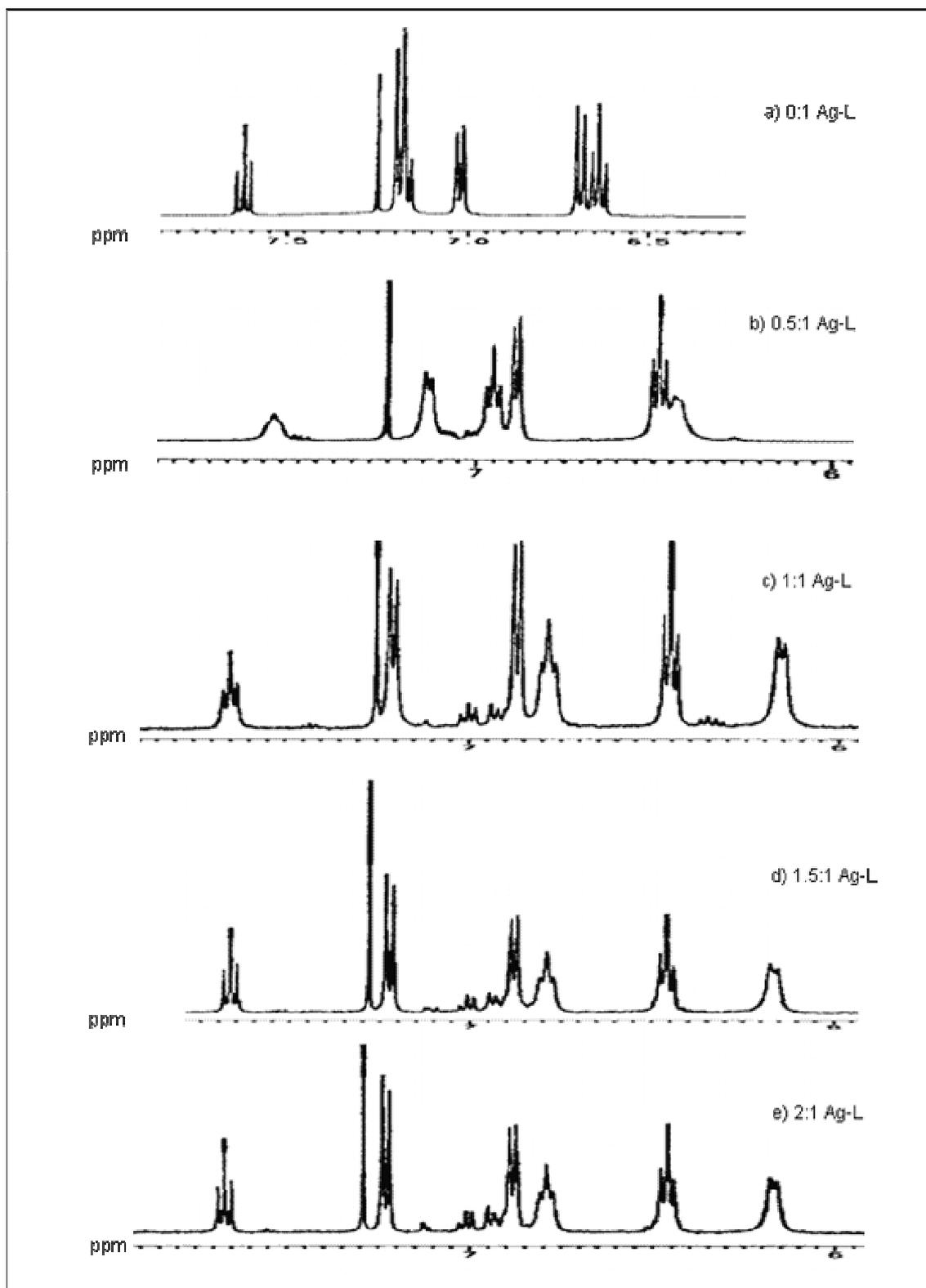
Espectro 76. Valoración por ^1H RMN de **L5** con el ión Pb(II) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1



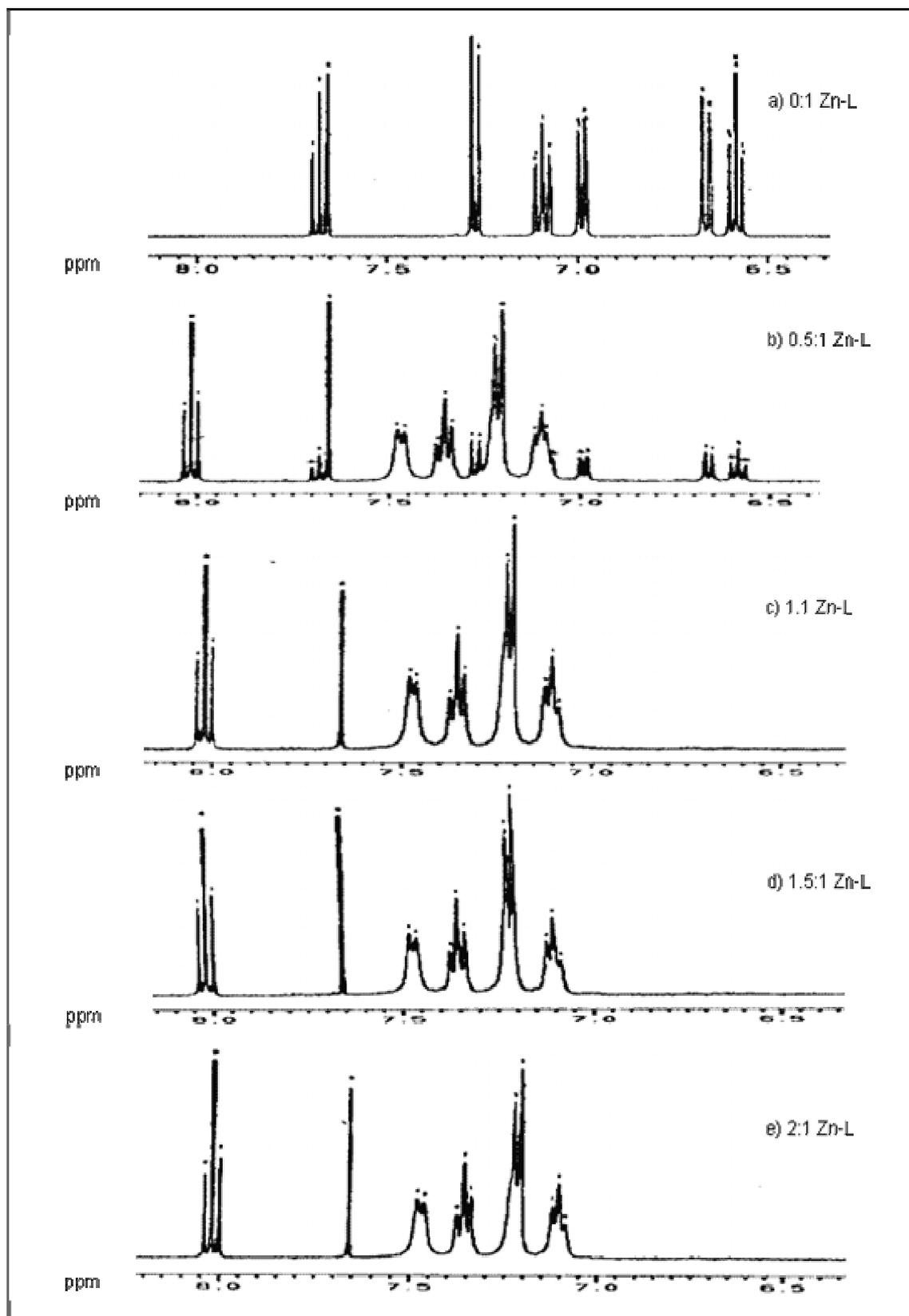
Espectro 77 Valoración por ^1H RMN de **L5** con el ión Ag(I) ; a) 0, b) 0.5:1, c) 1:1, d) 1.5:1 y e) 2:1



Espectro 78. Espectros ^1H RMN de la valoración de Pb(II) con L7



Espectro 79. Espectros ^1H RMN de la valoración de Ag(I) con L7



Espectro 80. Espectros ^1H RMN de la valoración de Zn(II) con L7